Beiträge zur Chemie des Goldes und des Wismuts.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät
(Sektion II)

der

Kgl. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

Ferdinand Hartl

aus München

(am 12. Juli 1906).

München.
Druck von Val. Höfling, Lämmerstrafse Nr. 1.
1906.

Beiträge zur Chemie des Goldes und des Wismuts.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät
(Sektion II)

der

Kgl. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

Ferdinand Hartl

aus München

(am 12. Juli 1906).

München.
Druck von Val. Höfling, Lämmerstrafse Nr. 1.
1906.

Dem Andenken meines Vaters.

Die vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium des Staates in München ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Dr. L. Vanino, auf dessen Anregung und unter dessen liebenswürdiger Leitung diese Arbeit entstand, sowie meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Geheimrat v. Baeyer und Herrn Professor Dr. K. A. Hofmann, für das Interesse, das sie meinen Studien entgegenbrachten, an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Inhaltsübersicht.

Seite

I. Über die Bildung und das Verhalten kolloidaler Goldlösungen 9
A. Historischer und theoretischer Teil 9
B. Experimenteller Teil 14
1. Über die Bildung kolloidaler Goldlösungen durch Pilze und durch alkoholische Phosphorlösung und das Verhalten derselben gegen Baryumsulfat 14
2. Über die Bildung kolloidaler Goldlösungen durch Aethyl- und Methylalkohol 17
3. Über die Bildung kolloidaler Goldlösungen durch ätherische Öle 21

II. Über die Wechselwirkung zwischen Goldchlorid und Formaldehyd bei Gegenwart von Natronlauge . . . 26
Anhang: Über die Einwirkung von unterphosphoriger Säure auf Goldchlorid 29

III. Über die Einwirkung von höherwertigen Alkoholen auf Wismutsalze und die Darstellung von Wismutsalzen durch Wismutnitrat-Mannitlösung 31
A. Einleitung 31
B. Experimenteller Teil 33
1. Einwirkung von Mannit, Sorbit und Dulcit auf Wismutnitrat . 33
2. Darstellung von Wismutsalzen mittels Wismutnitrat-Mannitlösung 35

IV. Über einige neue organische Doppelsalze des Wismutchlorids 42

V. Über das Wismutoxydul 48

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552318_0059

I. Über die Bildung und das Verhalten kolloidaler Goldlösungen.

A. Historischer und theoretischer Teil.

In den meisten Publikationen, die sich mit der Herstellung kolloidaler Goldlösungen beschäftigen, wird Faraday als derjenige genannt, der zuerst die Bildung genannter Lösungen beobachtete. Fest steht, dafs Faraday zur Herstellung der Lösungen Phosphor verwendete und den Suspensionscharakter derselben erkannte.[1]) Aber ohne das Verdienst Faradays schmälern zu wollen, sei doch darauf hingewiesen, dafs schon die ältere Literatur verschiedenemale auf Vorläufer nach dieser Richtung hinweist. So lesen wir in Junkers Conspectus chemiae **1**, 882, dafs nach Angabe des Buches sol sine veste der Phosphor das Gold in einen roten Schleim verwandelt, und aus Macquers chymischen Wörterbuch (1789) ersehen wir, dafs Zink das Gold purpurrot fällt und der Harn dunkelrot. An anderer Stelle lesen wir auch, dafs das Gold durch starke elektrische Schläge in ein purpurrotes Pulver, das Glas rot färbt, verwandelt wird. Auch die Schwefelleber wird als Auflösungsmittel des Goldes auf trockenem Wege erwähnt, und das Zinnchlorür wird eingehendst als Mittel empfohlen, welches das Gold als purpurfarbenes Pulver (Goldpurpur) fällt und welches der Feuchtigkeit (Lösung) eine Purpurfarbe verleiht (Bergmann). Zu den Vorläufern des kolloidalen Goldes gehört ohne Zweifel auch das Aurum potabile, das trinkbare Gold, der alten Chemiker. Sowohl in Macquers chymischen Wörterbuch wie auch in der letzten Ausgabe von Lemerys Chemie ist für seine Darstellung eine gleichlautende Vorschrift angegeben, die darin besteht, „dafs man 16 Teile Rosmarinöl mit 1 Teil in Königswasser gelösten Goldes vermischt und herumschüttelt, hierauf das von Gold entblöfste Königs-

1) Faraday, Poggendorff. Ann. **101**, 383.

wasser von dem mit dem Golde angefüllten wesentlichen Öle genau scheidet und dieses letztere in fünfmal soviel dem Gewichte nach von rektifiziertem Weingeist auflöst"; die Wiederholung dieses Experiments führt tatsächlich zu einer Lösung, die auch den heutigen Anforderungen entspricht, die man an eine solche Lösung stellt. Faradays Verdienst bleibt es natürlich, die Darstellung der kolloidalen Lösungen in wissenschaftliche Bahnen gelenkt zu haben. Nach ihm gelang es verschiedenen Forschern, andere geeignete Reduktionsmittel für die Darstellung von Goldhydrosolen ausfindig zu machen. Knaffl z. B. verwendete hiezu Oxalsäure, Clemens Winkler schweflige Säure. Max Müller[1]) erhielt eine rote Goldlösung, indem er mit NaOH alkalisch gemachtes Goldchlorid durch Glyzerin reduzierte. Eine prächtig rubinrote Flüssigkeit, die sich aufserdem durch eine besondere Haltbarkeit auszeichnete, konnte Zsigmondy[2]) durch Zusatz von Formaldehyd zu einer mit Potasche schwach alkalisch gemachten Goldchloridlösung erhalten. Da diese Zsigmondy'sche Goldlösung im folgenden des öfteren angeführt und als Vergleichsflüssigkeit herangezogen wird, so sei hier seine Vorschrift im Wortlaut wiedergegeben: „25 ccm einer Lösung von 0,6 g Goldchloridchlorwasserstoff im Liter werden mit 100—150 ccm Wasser verdünnt, hierauf mit 2—4 ccm einer 0,2normalen Lösung von Kaliumkarbonat oder Kaliumbikarbonat versetzt und zum Sieden erhitzt. Unmittelbar nach dem Aufkochen entfernt man die Flamme und fügt partieweise, aber ziemlich schnell 4 ccm einer Lösung von einem Teil frisch destilliertem Formaldehyd in hundert Teilen Wasser unter lebhaftem Umrühren zu." Besonderes Interesse verdient ferner die Bredig'sche Methode[3]): Mit Hilfe des elektrischen Lichtbogens zwischen Metalldrähten unter Wasser bei Anwendung eines Stromes von 30—40 Volt Spannung und 6—10 Ampère Stromstärke stellte er durch Zerstäubung der Kathode ganz reines Goldhydrosol dar, das in seinen Eigenschaften völlig dem von Zsigmondy dargestellten gleicht. Statt der Goldelektrode wendet The Svedberg[4]) eine wäfsrige Suspension von Goldfolie an. Als Elektrode dienen Eisen oder Aluminium, als Potentialdifferenz 110 Volt. Unter lebhaftem Funkensprühen und lebhafter Bewegung zerstäubt das Metall. A. Gutbier stellte kolloidale Goldlösungen dar durch

---

1) Max Müller, Journ. f. prakt. Chemie [2] 30, 252.
2) Zsigmondy, Lieb. Ann. 301, 29.
3) Zeitschr. f. angew. Chemie 1898, 951.
4) The Svedberg, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 38, 3616.

Reduktion einer vollkommen neutralen Goldchloridlösung mit sehr verdünnter Hydrazinhydratlösung [1]) (1 : 2000) oder Hydroxylaminchlorhydrat [2]) und später mit F. Resenscheck mittels salzsauren Phenylhydrazins [3]). C. Paal [4]) verwendete als Reduktionsmittel protalbin- oder lysalbinsaures Natrium, L. Garbowski [5]) und Ferd. Henrich [6]) höherwertige Phenole, Phenolsäuren, Aldehyd und Phenolaldehyde. Fr. Küspert [7]) erhielt solche Lösungen auch durch Anwendung von formalinhaltigem Wasserglas. Jul. Donau [8]) reduzierte eine wäfsrige Goldchloridlösung durch Einleiten von Kohlenoxyd zu kolloidalem Gold und J. C. Blake [9]) endlich durch Einleiten von Acetylen in eine ätherische Goldchloridlösung.

Fast noch mehr als die Darstellung hat von jeher die Natur der kolloidalen Lösungen die Forscher interessiert. Und auch hier können wir wieder die Beobachtung machen, dafs schon die alten Alchymisten der modernen Wissenschaft den Rang abgelaufen haben. So schreibt schon Macquer in seinem chymischen Wörterbuch bei den Goldtinkturen: Sie sind folglich, eigentlich zu reden, keine Tinkturen und können, wie Herr Baron in seiner Ausgabe von Lemerys Chemie sehr richtig erinnert, auch nur insoferne trinkbares Gold genannt werden, insoferne man mit diesem Namen keinen anderen Begriff als den verbindet, dafs das Gold in einer Flüssigkeit schwimmt, und in so feine Teilchen gebracht worden ist, dafs es selbst unter der Gestalt einer Feuchtigkeit getrunken werden kann.“ Die in diesem Satz bereits ausgesprochene Ansicht über den Suspensionscharakter der kolloidalen Lösungen bildet auch in neuerer Zeit wieder die Grundlage der Forschung auf diesem Gebiet.

Wissenschaftliche Belege hat auch auf diesem Gebiete zuerst Faraday beigebracht, indem er durch eine Linse konzentriertes Sonnenlicht in eine rote Goldflüssigkeit einfallen liefs und dabei deutlich eine Trübung derselben wahrnahm. Die gleiche Beobachtung machte er bei der Untersuchung des roten Rubinglases, in dem doch die

1) A. Gutbier, Zeitschr. f. anorg. Chemie 31, 448.
2) Derselbe, Zeitschr. f. anorg. Chemie 32, 347.
3) A. Gutbier u. F. Resenscheck, Zeitschr. f. anorg. Chemie 39, 112.
4) C. Paal, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 35, 2236.
5) L. Garbowski, Ber. d. d. chem. Ges. 36, 1215.
6) Ferd. Henrich, Ber. 36, 609.
7) Fr. Küspert, Ber. 35, 4070.
8) Jul. Donau, Monatsh. f. Chemie 26, 525.
9) J. C. Blake, Am. J. Science Silliman [4] 16, 381 (Centr.-Blatt 1903. II. 1311).

Goldteilchen sicher als Suspension enthalten sind. Aus der Gleichheit der Erscheinungen kam er zu dem Schlufs, dafs das Gold auch in der roten Flüssigkeit als äufserst feine Suspension enthalten sei. H. Schulze[1]) machte aus verschiedenen Beobachtungen am kolloidalen Arsen- und Antimontrisulfid die Annahme, dafs der Unterschied zwischen Gel- und Sol-Zustand einer kolloidalen Lösung nur durch die wechselnde Gröfse des Molekularkomplexes bedingt sei ähnlich wie die verschiedenen Modifikationen des Phosphors oder Schwefels. Diese Annahme erhielt eine gute Stütze durch die Arbeiten von Wright[2]) und E. A. Schneider[3]), die nachwiesen, dafs bei der Überführung des Hydrosols in das Gel Wärme frei wird, was in der positiven Wärmetönung beim Übergang des gelben Phosphors in die rote Modifikation ein völliges Analogon findet.

Dafs aber auch andererseits die Hydrosole nicht nur rein mechanische Suspensionen sind, ergibt sich aus ihrem verschiedenen Verhalten gegen den elektrischen Strom, das E. A. Schneider[4]), Linder und Pikton[5]), Stoeckl und Vanino[6]) uud Lottermoser[7]) untersucht haben. Denn obwohl gerade auch hier sehr viele Analogien mit den mechanischen Suspensionen auftreten, zeigt sich hiebei doch auch ein bemerkenswerter Unterschied: während die rein mechanischen Suspensionen sich stets negativ laden und zur Anode wandern, werden einige basische Kolloide positiv geladen und gehen zur Kathode, und nur die Metallhydrosole und die sauren Kolloide, wie Kieselsäure, wandern ebenfalls zur Anode.

Mit der elektrischen Ladung der kolloidalen Suspensionen hängt auch ihre Ausfällung durch Elektrolyte zusammen. Besonders Spring[8]) hat in dieser Beziehung sehr interessante Versuche angestellt. Er fand, dafs das Ausfällungsvermögen der Salze in bezug auf kolloidale Lösungen sich nach der Art des Kations richtet, so zwar, dafs solche mit höchster Wertigkeit am energischsten ausfällend wirken. Für die Einleitung des Ausfällungsvorgangs kommt auch das Säureion in Betracht, so dafs sich also das Ausfällungsvermögen des Salzes zusammensetzt aus der Vereinigung des durch Hydrolyse des Salzes

1) Hans Schulze, Journ. f. prakt. Chemie [2] 25, 431 u. 27, 320.
2) Wright, Journ. of the chem. Soc. 1883, 163.
3) E. A. Schneider, Lieb. Ann. 257, 372.
4) Barns u. E. A. Schneider, Zeitschr. f. phys. Chemie 8, 278.
5) Linder u. Pikton, Journ. of the chem. Soc. 71, 568.
6) Stoeckl u. Vanino, Zeitschr. f. phys. Chemie 30, 98.
7) Lottermoser, Über anorg. Kolloide, Stuttgart, Verl. v. F. Enke, 1901.
8) Spring, Arch. des sc. phys. et nat. [IV] 10, 305.

entstandenen Hydrates mit dem Kolloid und der Wirkung der hiebei freiwerdenden Säure. Bei Anwendung von Lösungen mit gleicher Leitfähigkeit besitzen alle Elektrolyten mit gleichem Kation unabhängig vom Anion die gleiche Ausfällungsgeschwindigkeit und diese ist proportional der Wanderungsgeschwindigkeit des Kations.

Einen Beweis für den Suspensionscharakter der kolloidalen Lösungen haben auch Linder und Pikton erbracht, indem sie versuchten, kolloidale Lösungen unter Druck durch porösen Ton zu filtrieren. Nur ganz wenige sehr verdünnte Kolloide vermochten die Poren des Tonfilters zu durchdringen, während die meisten darauf zurückgehalten wurden. Diese Erscheinung erklärt sich zwanglos durch die Annahme, dafs eben die suspendierten Teilchen zu grofs sind, um durch die feinen Öffnungen hindurchtreten zu können. Durch mikroskopische Untersuchungen gelang es dann auch, Schlüsse auf die absolute Gröfse dieser Teilchen zu ziehen. Sie beträgt in keinem Falle mehr als 0,5μ und sinkt aber auch bis zu $\frac{1}{10\,000\,000}$ mm; Zsigmondy nahm deshalb sogar an, dafs das in seinem Hydrosol enthaltene Gold wirklich gelöst sei. Diese Ansicht erwies sich jedoch durch eine gründliche Untersuchung von K. Stoeckl und L. Vanino[1]) als falsch, da die beiden in dem Verhalten der angeblichen Lösung 1. bei bedeutenden Temperaturschwankungen, 2. beim Durchgang von natürlichem Licht, 3. beim Durchgang des elektrischen Stroms ebensoviele Beweise für den Suspensionscharakter der Flüssigkeit beibringen konnten.

Bemerkenswert ist auch die Eigenschaft der kolloidalen Lösungen, eine vollständige Polarisation des Lichtes zu bewirken. Eine gegenteilige Beobachtung, die Prange bei der Untersuchung des Leaschen Silbersols gemacht haben will, konnten ebenfalls Vanino und Stoeckl[1]) widerlegen, da sie auch beim Silberhydrosol eine Polarisation, und zwar eine elliptische, nachwiesen.

Einen letzten Beweis, dafs die Hydrosole keine wirklichen Lösungen sind, erbrachte die physikalische Chemie, indem sie nachwies, dafs sie keine Leitfähigkeit und keinen osmotischen Druck besitzen und weder Gefrierpunktserniedrigung noch Siedepunktserhöhung hervorrufen. Für einige organische Kolloide, wie Gallussäure und Tannin, gelang es jedoch Paternò im Jahre 1889 eine Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung und Siedepunktserhöhung

1) Vanino u. Stoeckl, Zeitschr. f. phys. Chemie, 30, 98.

durchzuführen und so deren Molekulargewicht zu bestimmen. Er fand dasselbe für Gallussäure in wäfsriger Lösung 109 mal so hoch, als die einfache Formel $C_7H_6O_5$ erwarten liefs, und auch für Tannin ergab sich eine ähnlich hohe Zahl. Da jedoch beide Stoffe in Eisessiglösung den normalen Wert ergaben, so ist anzunehmen, dafs der kolloidale Zustand mancher Körper nur auf bestimmte Lösungsmittel, in diesem Falle auf Wasser beschränkt ist, während sie sich in anderen Lösungsmitteln als Kristalloide verhalten.

Durch die vorliegende Arbeit gelang es mir nun, einerseits im Verhalten der kolloidalen Lösungen gegen Baryumsulfat einen weiteren Beweis für deren Suspensionscharakter beizubringen und andererseits einige neue Darstellungsweisen für kolloidale Goldlösungen zu finden 1. durch Reduktion mittels gewisser Pilzarten und mittels alkoholischer Phosphorlösung, 2. durch den gewöhnlichen Alkohol und Holzgeist, 3. durch ätherische Öle.

B. Experimenteller Teil.

1. Über neue Bildungsweisen kolloidaler Lösungen und das Verhalten derselben gegen Baryumsulfat.

Auf die Anwendung von Pilzen zur Darstellung von kolloidalen Goldlösungen kam ich gelegentlich einiger Versuche mit dem Aspergillus oryzae, wobei ich die Beobachtung machte, dafs dieser Pilz eine grofse Reduktionsfähigkeit besitzt, die sich besonders auch gegen Goldlösungen äufsert. Genannter Pilz, welcher bei der Bereitung des japanischen Reisbieres unentbehrlich ist, gehört bekanntlich in die Klasse der Ascomyceten.

Zur Darstellung der Goldlösungen versetzt man am zweckmäfsigsten eine Lösung von 0,01 g Goldchlorid in 100 ccm Wasser mit einigen Reiskörnern, auf welchen der Pilz gezüchtet wurde. Nach einigen Tagen tritt, ohne Anwendung von Wärme, Blaufärbung ein. In einer Lösung von 0,001 % trat keine Farbenveränderung ein, während in Lösungen von etwa 0,1 % sich das Gold als braunrotes Pulver, manchmal auch als glänzender Goldspiegel abschied. In sämtlichen Lösungen zeigt der Pilz ein grofses Wachstum, sowohl in den verdünnten wie in den konzentrierten; es ist daher zweckmäfsig, nach eingetretener Blaufärbung die Flüssigkeit zu filtrieren, da sonst

unter Färbung des Pilzlagers eine vollständige Entfärbung eintritt. Auch der Pilz, welcher sich in Oxalsäurelösungen bei längerem Stehen bildet, reduziert prompt verdünnte Goldlösungen.

Es war mir nun auch daran gelegen, eine sehr rasch wirkende, für die Vorlesung geeignete Methode zur Darstellung kolloidaler Goldlösungen ohne Wärmezufuhr ausfindig zu machen, und es hat sich ergeben, dafs der schon von Faraday benützte Phosphor, wenn man ihn in alkoholischer Lösung anwendet, sich hierzu vorzüglich eignet. Verwendet man Phosphor in fester Form, so bilden sich bekanntlich um das Phosphorstückchen nach und nach blau oder rot gefärbte Schlieren, die sich durch Schütteln verteilen lassen; gieſst man aber in eine Goldchloridlösung von etwa 0,0095 g Goldgehalt 1,5 g einer alkoholischen Phosphorlösung, so färbt sich die Flüssigkeit momentan rötlich, und man erhält nach kurzer Zeit jene tiefrote, manchmal ins Bläuliche spielende Farbe, welche derartige Lösungen auszeichnet. Die Haltbarkeit scheint unbegrenzt zu sein, wenigstens veränderte sich eine derartige Lösung, im Laboratorium aufbewahrt, innerhalb 3 Monaten nicht.

Vor einigen Jahren hat nun L. Vanino in einer kurzen Mitteilung darauf hingewiesen, dafs man durch Schütteln mit Baryumsulfat leicht erkennen kann, ob die Färbung einer Flüssigkeit von einer gelösten oder suspendierten Substanz herrührt. Dieser Versuch wurde nun vorzugsweise bei kolloidalen Goldlösungen und im Anschluſs hieran auch bei anderen kolloidalen Stoffen, besonders dem kolloidalen Arsentrisulfid, ausgeführt. Besonders wurden auch die Mengenverhältnisse des Baryumsulfats bei der Einwirkung auf verschiedene Kolloide einer eingehenderen Prüfung unterzogen und seien hiemit die dabei gemachten Beobachtungen mitgeteilt.

Gleich hier sei bemerkt, dafs zum Gelingen der Reaktion vollkommen reines Baryumsulfat notwendig ist. Das käufliche Sulfat ist meist zu genanntem Zweck unbrauchbar, da dasselbe oft ganz beträchtliche Mengen Baryumkarbonat enthält, eine Verunreinigung, welche z. B. den Erfolg bei dem kolloidalen Arsentrisulfid vollkommen vereiteln kann, da Baryumkarbonat das Arsentrisulfid, besonders das feinst verteilte, nahezu quantitativ in Lösung bringt. Zur Darstellung des reinen Baryumsulfats ging ich von einer konzentrierten Baryumchloridlösung aus und versetzte dieselbe langsam mit konzentrierter Säure. Das erhaltene Produkt wurde dann mit Wasser versetzt, nach häufiger Dekantation auf der Nutsche gesammelt und mit Wasser ausgewaschen. Die Ausschüttelungsversuche wurden mit Arsentrisulfid,

Antimonsulfid, Kadmiumsulfid, Kupfersulfid, Schwefelsilber und kolloidalem Silber und Gold ausgeführt. Bevor ich jedoch auf diese Versuche näher eingehe, möchte ich auf die zum Teil neuen Bildungsweisen der erwähnten Lösungen hinweisen.

Arsentrisulfid wurde nach der Methode von Schulze dargestellt. Schulze war der Erste, der die Darstellung einer solchen Lösung zeigte. Später beschäftigte sich damit Küster und erbrachte einen eleganten Beweis, dafs die arsenige Säure in wäfsriger Lösung von Schwefelwasserstoff vollständig in Trisulfid übergeführt wird. Ersterer Autor beschreibt seine auf obengenannte Weise erhaltene Lösung als trübe. Wenn man zur Darstellung eine Lösung von 0,0297 g arseniger Säure in 100 ccm Wasser verwendet, so erhält man eine tiefgelb gefärbte, klare Flüssigkeit, welche, unter Paraffin aufbewahrt, lange Zeit sich hält. Ohne Paraffinschicht wird dieselbe von der Oberfläche aus mit der Zeit trübe. Zur Darstellung von Antimontrisulfid bediente ich mich ebenfalls der Schulze'schen Methode.

Kadmiumsulfid erhielt E. Proust durch Behandeln von ausgewaschenem Kadmiumsulfid mit erneuten Mengen Schwefelwasserstoff. Als zweckmäfsiger erschien mir eine von mir erprobte, neue Bildungsweise, die darin besteht, dafs man eine Kadmiumcyanidcyankaliumlösung in entsprechender Verdünnung (0,2 g $CdSO_4$ auf 1000 ccm Wasser) mit Schwefelwasserstoff behandelt. Diese Methode ist einfach und man erhält so eine goldgelbe, klare Flüssigkeit. Es hat sich gezeigt, dafs die Cyanidlösungen von Schwermetallen sich überhaupt gut eignen zur Darstellung von Kolloidsulfidlösungen. Diese Methode ist neu; weder in Lottermosers erschöpfender Monographie der Kolloide, noch in der übrigen Literatur finden wir eine derartige Angabe. Ich versuchte auf diese Weise auch die Darstellung von Silbersulfid- und Kupfersulfür-Lösungen. Zur Darstellung des Silbersulfids benützt man 1,5 ccm einer $^1/_{10}$-n-Silberlösung, versetzt mit einer genügenden Menge Cyanidlösung und verdünnt auf 1000 ccm. In derselben Weise gelangt man zur Kupferlösung. Das Sulfid des Silbers stellt stark verdünnt eine rötlichbraune Flüssigkeit dar, die Schwefelverbindung des Kupfers besitzt eine grünlichbraune Farbe. Mit diesen Flüssigkeiten sowie mit einer Lösung von 0,34 g metallischem Silber (Collargol) auf einen Liter und mit einer roten Goldlösung von 0,0095 g Gold im Liter wurden die Ausschüttelungsversuche vorgenommen. Die Goldlösung wurde schon beim andauernden Schütteln mit 0,5 g Baryumsulfat entfärbt; das Resultat bei den übrigen Kolloiden ist in nachstehender Tabelle zusammengestellt:

100 ccm:	As_2S_3	Sb_2S_3	CdS
Dargest. aus:	0,0297 g As_2O_3	0,43 g Sb_2O_3	0,02 g $CdSO_4$
mit 5 g $BaSO_4$	farbl. Filtrat	farbl. Filtrat	farbl. Filtrat
„ 3 g „	nicht völlig entf.	„ „	„ „
„ 1,5 g „	„ „ „	nicht völlig entf.	nicht völlig entf.

100 ccm:	Cu_2S	Ag_2S	Ag
Dargest. aus:	0,02 g $CuSO_4$	0,0255 g $AgNO_3$	0,034 g Ag
mit 5 g $BaSO_4$	farbl. Filtrat	farbl. Filtrat	farbl. Filtrat
„ 3 g „	„ „	„ „	nicht völlig entf.
„ 1,5 g „	nicht völlig entf.	nicht völlig entf.	„ „ „

Aus der Tabelle geht hervor, dafs die Ausschüttelung mit Baryumsulfat bei gröfseren Quantitäten Salz immer zum Ziel führt, und ohne Zweifel verdient dieses einfache Mittel Beachtung. Die Wirkung ist, wie schon bei der ersten Notiz von Vanino über diesen Gegenstand betont war, eine rein mechanische, ebenso wie bei der Kieselguhr, die ebenfalls in dieser Weise, wie auch andere feste Körper prompt reagiert. Von einer „Gelwirkung“ kann also wohl nicht die Rede sein. Noch bemerken möchte ich, dafs einfaches Filtrieren durch Kieselguhr schon manchmal zum Ziel führt, und wie meine Versuche zeigten, kann eine kolloidale Goldlösung allein schon durch andauerndes Schütteln in der elektrischen Schüttelmaschine entfärbt werden. Hiebei sind die Übergänge in die verschiedenen Farbennuancen, welche bekanntlich von der Gröfse der einzelnen Teilchen abhängig sind, schön zu beobachten. So wird z. B. eine rubinrote Lösung zuerst blau, nach weiterem Schütteln erhält man einen ausgesprochen metallischen Oberflächenschimmer, und endlich erfolgt unter Abscheidung des elementaren Goldes die vollständige Entfärbung. In diesem verschiedenen Verhalten erblicken wir ein weiteres Argument, dafs diese Kolloidlösungen als Suspensionen zu betrachten sind, eine Ansicht, die jetzt auch von den früheren Gegnern dieser Anschauung geteilt wird.

2. Über die Bildung kolloidaler Goldlösungen durch Aethyl- und Methyl-Alkohol.

Höherwertige Alkohole oder Phenole[1]) sind, mit Alkali gemischt, schon öfters zur Darstellung kolloidaler Lösungen benützt worden;

1) Vergl. Max Müller, Journ. f. prakt. Chemie [2] 30, 252, und Vanino u. Stoeckl, Zeitschr. f. phys. Chemie 30, 98, und Henrich, Ber. d. d. chem. Ges. 38, 609.

dagegen wurde der gewöhnliche Alkohol ohne Alkali bis jetzt noch niemals zur Bildung von Goldhydrosolen verwendet. Der Grund mag wohl darin zu suchen sein, dafs derselbe an sich überhaupt geringe Anwendung als reduzierendes Agens gefunden hat und als brauchbares Reduktionsmittel sich meist erst bei Gegenwart von starken Basen erweist. Wie ich nun fand, läfst sich auch der gewöhnliche Alkohol als Kolloidator in Anwendung bringen. Absoluter Alkohol wirkt zwar nicht auf Goldchlorid ein, gieſst man jedoch z. B. eine alkoholische Goldlösung in Wasser, so erfolgt die Bildung eines Goldhydrosols in den verschiedenartigsten Farbennuancen. Die Untersuchung hat ferner ergeben, dafs zum Gelingen der Reaktion der eine Umstand von Bedeutung ist, dafs Goldchlorid vorliegt; Goldchloridchlornatrium reagiert nur in ganz verdünnten Lösungen; in konzentrierten Lösungen bleibt die Reaktion aus. Dafs übrigens Goldchloridchlornatrium sich gegen Reduktionsmittel anders verhält als das Goldchlorid, tritt hier nicht zum ersten Male in Erscheinung. Schon bei der Bestimmung des Goldes mit Wasserstoffsuperoxyd bei Gegenwart starker Basen wurde die Beobachtung gemacht, dafs man mit Goldchloridchlornatrium nicht den gewünschten Erfolg erzielt; ähnlich ist das Verhalten gegen Oxalsäure.

Das zu den Reaktionen verwendete Goldchlorid wurde von der Firma C. A. F. Kahlbaum bezogen, der hierzu verwendete Alkohol nach den Vorschriften des deutschen Arzneibuches geprüft und endlich das destillierte Wasser nochmals destilliert und die Reinheit desselben festgestellt. Die Resultate der Untersuchung sind im folgenden zusammengestellt.

Will man z. B. zu einem blauen bzw. violettfarbenen Hydrosol gelangen, so nimmt man 5 ccm einer Goldlösung von 0,1921 % Goldgehalt, mischt mit 150 ccm Wasser und 10 ccm absolutem Alkohol und erhitzt die Lösung auf dem Drahtnetz. Nach ungefähr 15 Minuten tritt eine intensive blaue bzw. violette Farbe auf. Im auffallenden Lichte zeigt die Flüssigkeit einen kupferfarbenen Oberflächenschimmer. Mittels des Pukal'schen Tonfilters konnte der Flüssigkeit die färbende Substanz entzogen werden. Nimmt man nur 3 ccm genannter Goldlösung zu 150 ccm Wasser und 10 ccm absolutem Alkohol, so färbt sich die Flüssigkeit meist zunächst rosafarben. Später entsteht eine tiefblaue bzw. violette Färbung und plötzlich tritt nach längerem Erhitzen bei etwa 94° ein Farbenumschlag in rot ein. Entfernt man die Flüssigkeit nach dem erwähnten Farbenumschlag von der Flamme, so erhält man eine schön rubinrote Lösung ohne Oberflächenschimmer,

erhitzt man jedoch noch längere Zeit, so tritt ein kupferfarbener Oberflächenschimmer auf. Die Lösung ist sehr beständig gegen hohe Temperaturen; durch Zusatz von Salzsäure schlägt die Farbe in violett um, ebenso mit Natronlauge, gegen Ammoniak zeigt sie sich widerstandsfähig.

Erwärmt man nur 2 ccm, 0,003842 g Gold enthaltend, so tritt auch hier zunächst eine Blaufärbung ein, welche in rot umschlägt. Auch diese Lösung ist von grofser Haltbarkeit. Führt man endlich diese Reaktion mit 3 Tropfen der Goldlösung aus, so tritt ebenfalls noch eine deutliche Rotfärbung ein.

Es schien vor allem auch wichtig, den Nachweis zu führen, ob der Alkohol in der Kälte befähigt ist, mit Gold Hydrosole zu bilden, und aufserdem war mir daran gelegen, zu konstatieren, ob bei Anwendung von gröfseren Mengen Alkohol wesentliche Farbenunterschiede eintreten.

Nimmt man also die Reaktion in der Kälte vor, so vollzieht sich die Reaktion sehr langsam. Die drei verdünnteren Lösungen mit 3 Tropfen, 2 ccm bzw. 3 ccm waren in etwa 15 Stunden gefärbt, die zwei konzentrierteren dagegen färbten sich erst nach 18 Stunden. Nach 24 Stunden ergab sich folgendes Bild:

Goldchlorid	Wasser	Alkohol	Farbe
10 ccm	150 ccm	10 ccm	blau m. Oberflächensch.
5 ccm	150 ccm	10 ccm	violett bzw. lila
3 ccm	150 ccm	10 ccm	lila
2 ccm	150 ccm	10 ccm	himbeerrot
3 Tropfen	150 ccm	10 ccm	rosa

Verwendet man statt 10 ccm 20 ccm Alkohol, so zeigt sich folgende Farbenskala (die Versuche wurden in der Wärme ausgeführt):

Goldchlorid	Wasser	Alkohol	Farbe
10 ccm	150 ccm	20 ccm	blau mit Oberflächenschimmer
5 ccm	150 ccm	20 ccm	anfänglich rosa, später blau, nach etwa 11 Minuten trat hie und da plötzliche Rotfärbung ein mit Oberflächenschimmer
3 ccm	150 ccm	20 ccm	ähnliche Erscheinungen wie oben
2 ccm	150 ccm	20 ccm	rot
3 Tropfen	150 ccm	20 ccm	rosa

Etwas abweichende Erscheinungen ergeben sich bei der Behandlung der verdünnten Goldlösungen bei Wasserbadtemperatur. Im allgemeinen zeigte sich, dafs bei konzentrierteren Lösungen nicht immer die gleichen Farbenreaktionen auftreten. So erscheint z. B. die Farbe bei 10 ccm hie und da grün, manchmal violett bzw. blau. Unter den vielen Versuchen ist beim Aethylalkohol fast nie der merkwürdige Umschlag in rubinrot bei 3 ccm ausgeblieben: fast immer tritt der erwähnte plötzliche Farbenumschlag ein, und man erhält meist eine prächtig rubinrot gefärbte Flüssigkeit. Die verdünnteren Lösungen zeichnen sich durch grofse Haltbarkeit aus, die konzentrierteren Lösungen setzen ab und verfärben sich. Einfaches Schütteln stellt die ursprüngliche Farbe wieder her.

Endlich sei noch darauf hingewiesen, dafs auch Methylalkohol derartige Kolloidlösung zu bilden imstande ist. Die Herstellung erfolgt in der gleichen Weise wie beim Aethylalkohol. Das Resultat war folgendes:

Goldchlorid	Wasser	Methylalkohol	Farbe
10 ccm	150 ccm	10 ccm	grün bzw. stahlblau
5 ccm	150 ccm	10 ccm	blau
3 ccm	150 ccm	10 ccm	lila bzw. violett
2 ccm	150 ccm	10 ccm	lila bzw. violett
3 Tropfen	150 ccm	10 ccm	rosa

Ein zweiter Versuch ergab bei 5 ccm und 3 ccm die gleichen Resultate, ebenfalls bei zwei Tropfen, dagegen bei 10 ccm eine dunkelgrüne Färbung von grofser Beständigkeit, bei 2 ccm eine schwach lila Farbe, welche in rot überging.

Im Anschlufs an diese Untersuchungen wurden noch folgende Experimente mit elementarem Wasserstoff ausgeführt. Wasserstoff wird bekanntlich bei niedriger Temperatur sehr wenig von Wasser aufgenommen, etwas mehr nimmt Alkohol auf. Leitet man nun Wasserstoff in 150 ccm stark gekühltes Wasser, das 1,5 ccm einer Goldchloridlösung von 0,436 % Goldgehalt enthält, so tritt nach langem Stehen in der fest verkorkten Flasche Rosafärbung ein; war dagegen das Goldchlorid in absolutem Alkohol gelöst, so blieb bei verschiedenen Versuchen eine Färbung aus. Das Goldchlorid verhielt sich also ganz anders, als nach den Löslichkeitsverhältnissen des Wasserstoffs zu erwarten gewesen wäre, da es sonst in der alkoholischen Lösung hätte leichter reduziert werden müssen als in der wäfsrigen.

3. Über die Bildung kolloidaler Goldlösungen mittels ätherischer Öle.

Die Verwendung ätherischer Öle zur Darstellung von Goldtinkturen war, wie ich bereits in der Einleitung hervorgehoben habe, schon den Chemikern des 17. und 18. Jahrhunderts bekannt. Läfst man solche Tinkturen längere Zeit stehen, so scheidet sich daraus ohne weiteren Zusatz allmählich metallisches Gold aus, wodurch die Flüssigkeit grün gefärbt wird. Verdünnt man sie dann mit Wasser, so erhält man prächtig gefärbte Lösungen von kolloidalem Gold. In der vorliegenden Arbeit habe ich nun versucht, die diesbezüglichen Methoden wissenschaftlich auszuprobieren und die genauen Bedingungen hiefür festzustellen, und sollen im nachfolgenden einige Beispiele angegeben werden.

Terpentinöl, mit Goldlösungen schwach erwärmt, führt zu roten, violetten bzw. rosafarbenen Lösungen, je nach den Mengen Goldchlorid und Terpentinöl, die man anwendet. Nimmt man z. B. 250 ccm Wasser, 5 ccm Terpentinöl und eine Goldchloridlösung, welche 0,00905 g Gold enthält, so entsteht eine bläulich gefärbte Flüssigkeit, bei 0,0045 g Gold eine rotviolette, bei 0,0027 g eine grünblaue. Diese Versuche wurden in der Wärme ausgeführt, aber auch in der Kälte erhält man ähnliche Resultate. Bei 500 ccm Wasser, 5 ccm Terpentinöl und 0,0181 g Gold entsteht in der Kälte eine schwache Blaufärbung, bei 0,00905 g eine grünblaue, bei 0,00543 g eine hellblaue Farbe; in beiden Fällen besitzen die Flüssigkeiten Oberflächenschimmer. Weit schönere Farbeneffekte lassen sich aber mit gröfseren Wassermengen erzielen. Bei 3 Liter Wasser, 5 ccm Terpentinöl und 0,0181 g Gold erhält man eine schön rot gefärbte Flüssigkeit, die in der Wärme eine dunkelviolette Farbe annimmt; 0,00905 g Gold reagieren in der Kälte unter rotvioletter Färbung. Kurz, es lassen sich mit dem Terpentinöl und ebenso mit dem wirksamen Prinzip desselben, dem Pinen, kolloidale Goldlösungen herstellen, die von grofser Beständigkeit sind und im übrigen sich wie wirkliche kolloidale Lösungen verhalten. Beim Kochen am Rückflufskühler scheidet sich kein Metall ab, ebenso kann man sie durch ein gehärtetes Filter ohne Verfärbung giefsen. Durch das Pukallfilter läfst sich denselben dagegen das färbende Prinzip entziehen und auch durch den Muthmann'schen Gummiversuch wird das Metall abgeschieden. Baryumsulfat wirkt ebenso.

Die folgende Tabelle gibt eine Übersicht über die vorgenommenen Versuche.

5 ccm Terpentinöl, 3 Liter Wasser:

	In der Kälte:	In der Wärme:
0,0362 g Au	blau mit schwarzem Oberflächenschimmer	hellblau mit starkem Oberflächenschimmer
0,0181 g Au	schön rot	dunkelrotviolett
0,00905 g Au	rotviolett	rotviolett

10 ccm Terpentinöl, 3 Liter Wasser:

0,06516 g Au	blau	tiefblau
0,0543 g Au	hellblau	rot mit Oberflächenschimmer
0,04344 g Au	grünblau	rot mit Oberflächenschimmer
0,0362 g Au	blauviolett	rotviolett

Wie Terpentinöl beziehungsweise Pinen wirkt auch das als Arzneimittel verwendete Rosmarinöl. Dasselbe war früher ein beliebtes Lösungsmittel für Goldchlorid; es ist auch das in den alten Apothekerbüchern und chemischen Publikationen erwähnte Mittel zur Herstellung des Aurum potabile, des trinkbaren Goldes. Eine in Macquers chymischem Wörterbuch enthaltene Vorschrift habe ich bereits in der Einleitung angegeben.

Verfährt man nun nach dieser Vorschrift oder benutzt man, was zweckmäfsiger ist, das käufliche Goldchlorid, so erhält man mit dem Rosmarinöl eine Lösung, die, mit der fünffachen Menge Alkohol gemischt, gelb ist. Dieselbe scheidet in der Kälte nach einiger Zeit Gold ab; beim Erwärmen entsteht jene eigentümliche grüne Farbe mit Oberflächenschimmer, welche den konzentrierteren Kolloidlösungen des Goldes eigen ist. Mit Wasser gemischt, entstehen die verschiedenfarbigsten Goldhydrosole.

Beispiele:

5 ccm Rosmarinöl, 500 ccm Wasser:

	In der Kälte:	In der Wärme:
0,0181 g Au	bläulich mit Oberflächenschimmer	rosa
0,00905 g Au	keine Einwirkung	schwach rosa
0,00543 g Au	„ „	keine Einwirkung

10 ccm Rosmarinöl, 3 Liter Wasser:

	In der Kälte:	In der Wärme:
0,0181 g Au	Gold schlägt sich z. T. in blauer Farbe an die Wandung des Glases	rötliche Färbung, teilweise Abscheidung von Gold
0,0543 g Au	bläuliche Flüssigkeit	violett
0,0129 g Au	„ „	schwach violett

Die Versuche ergaben, dafs reines Terpentinöl bzw. Pinen sich besser eignet als Rosmarinöl, und dafs Lösungen, welche mehr Gold enthielten als 0,0181 %, zur Herstellung derartiger Lösungen nicht zweckmäfsig sind.

Zum Schlusse sei noch auf einige weitere Versuche hingewiesen. Zsigmondy gelang bekanntlich seinerzeit die Herstellung einer hervorragend schönen rubinroten Lösung mit Formaldehyd bei Gegenwart von Kaliumkarbonat. Ich versuchte nun unter gleichen Bedingungen die Herstellung einer derartigen Lösung, indem ich an Stelle des Formaldehyds Pinen bzw. Terpentinöl benutzte. Dabei machte ich die Beobachtung, dafs die von mir verwendete Potasche ohne Zusatz eines Reduktionsmittels eine Rotfärbung hervorrief. Die Untersuchung des Kaliumkarbonats ergab die Anwesenheit einer reduzierenden Substanz, und diese war die Ursache der Erscheinung. Aufserdem zeigte sich, dafs etwas konzentriertere Lösungen als die Zsigmondy'schen ebenfalls Kolloidlösungen von ganz prächtiger Schönheit liefern.

Die einzelnen Resultate sind in folgenden Tabellen zusammengestellt:

I. Zsigmondy-Lösung:

125 ccm Wasser, 0,0078 g Au, 4 ccm $^1/_5$-n K_2CO_3-Lösung, Formaldehyd nach Vorschrift:

In der Kälte:	In der Wärme:
gibt alle Nuancen von Blau u. Rot	rot

An Stelle von Formaldehyd Pinen:

nichts	dunkelviolett

II. 0,00868 g Au, sonst alles wie oben:

In der Kälte:	In der Wärme:
tiefblau	rot

An Stelle von Formaldehyd Pinen, sonst wie oben:

10 ccm Pinen	—	blau
5 ccm Pinen	—	blau
1 ccm Pinen	—	tiefrot
$^1/_2$ ccm Pinen	—	tiefrot

An Stelle von Formaldehyd Terpentinöl:

	In der Kälte:	In der Wärme:
10 ccm Terpentinöl	keine Einwirkung	rotviolett
5 ccm „		
1 ccm „		
$^1/_2$ ccm „		

An Stelle von Formaldehyd kleine Stücke element. Phosphors:

keine Einwirkung	dunkelrot

Bemerken möchte ich noch, dafs die Bildung derartiger Lösungen, wie ich gefunden habe, durch das sogenannte „Impfen“ unterstützt wird. Unter dem Impfen verstehen wir die Hinzugabe einiger Tropfen einer fertigen Kolloidlösung zu einer Goldchloridlösung behufs Herstellung von Goldhydrosolen. Dieses Verfahren, welches gewissermafsen eine Analogie bildet zu dem Verfahren, welches man anwendet, um die Abscheidung fester Körper zu beschleunigen, indem man z. B. in die Lösung eines Salzes einen fertigen Kristall gleicher Provenienz einführt, zeigte, dafs die Bildung der schön gefärbten Lösungen bei Zusatz einer schon fertigen Lösung bedeutend rascher vor sich geht als ohne Impfung. Aber es zeigte sich auch, dafs hierdurch die Farbe der Lösung hie und da eine Einbufse erleidet. Versetzte man z. B. eine sogenannte Zsigmondylösung (0,0078 g Gold und 4 ccm $^1/_5$ n Potasche) mit fünf Tropfen einer schon fertigen Zsigmondylösung, so wurde die Lösung meist nicht rot, sondern in der Wärme stahlblau; in der Kälte resultierte eine tiefrote Färbung. Die folgende Tabelle gibt hierüber Aufschlufs:

I. Zsigmondy-Lösung:

	Ohne Impfung:	Mit Impfung:
0,0078 g Au 125 ccm Wasser 4 ccm $^1/_5$ n-K_2CO_3 (i. d. Wärme)	purpurrot mit Oberflächenschimmer	stahlblau mit Oberflächenschimmer (rascher)
0,0078 g Au 125 ccm Wasser 4 ccm $^1/_5$ n-K_2CO_3 $^1/_2$ ccm HCOH, 35 % (i. d. Kälte)	tiefrot	tief rotviolett (rascher)
0,0078 g Au 125 ccm Wasser ohne K_2CO_3 $^1/_2$ ccm HCOH, 35 % (i. d. Wärme)	violett	rubinrot

II. Konzentriertere Lösung (als Zsigmondy):

		Ohne Impfung:	Mit Impfung:
0,00868 g Au 125 ccm Wasser 4 ccm $^1/_5$ n-K_2CO_3	i. d. Wärme	tief violett mit Oberflächenschimmer	violett mit Oberflächenschimmer (sehr rasch, aber bald Abscheidung)
0,00868 g Au 125 ccm Wasser 4 ccm $^1/_5$ n-K_2CO_3 $^1/_2$ ccm HCOH, 35 %	i. d. Kälte	blau	rubinrot

III. Alkohol an Stelle von Formaldehyd:

		Ohne Impfung:	Mit Impfung:
0,0078 g Au 125 ccm Wasser 10 ccm Alkohol	i. d. Wärme	grünblau	tiefviolett (bedeutend rascher)
0,00868 g Au 125 ccm Wasser 10 ccm Alkohol	i. d. Wärme	tiefviolett mit Oberflächenschimmer	tiefviolett (bed. rascher)

II. Über die Wechselwirkung zwischen Goldchlorid und Formaldehyd bei Gegenwart von Natronlauge.

Im Verlaufe der bisher beschriebenen Arbeit war häufig die Notwendigkeit aufgetreten, quantitative Goldbestimmungen auszuführen. Dies bot Veranlassung, eine von Vanino früher veröffentlichte Untersuchung[1]) über die quantitativen Verhältnisse bei der Einwirkung von Formaldehyd auf Silbernitrat bei Gegenwart starker Basen auch auf das Gold auszudehnen. Vanino zeigte in der erwähnten Mitteilung, dafs bei der Wechselwirkung zwischen Silbernitrat und Formaldehyd ein verschiedenes Untersuchungsergebnis resultiert, je nachdem man die Reaktion bei Gegenwart von mehr oder weniger Natronlauge vornimmt. Arbeitet man z. B. nach folgendem Formelbild

$$4AgNO_3 + 4NaOH = 2Ag_2O + 4NaNO_3 + 2H_2O \text{ und}$$
$$2Ag_2O + 2NaOH + 2HCOH = 4Ag + 2HCOONa + 2H_2O,$$

so scheidet sich das Silber quantitativ ab; nimmt man dagegen weniger Natronlauge, so erfolgt die Abscheidung des Silbers nur teilweise, experimentiert man endlich mit stark konzentrierter Lauge im Überschufs und viel Formaldehyd, so entwickelt sich Wasserstoff.

Diese Untersuchung wurde nun in der gleichen Weise beim Gold durchgeführt und sollen die dabei gemachten Beobachtungen im folgenden mitgeteilt werden.

Dafs Goldchlorid durch Formaldehyd bei Gegenwart von starken Basen prompt reduziert wird, war ja schon längere Zeit bekannt[2]); inwieweit aber bei dieser Reaktion die Base eine Rolle spielt, ist bis

---

1) L. Vanino, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1903 S. 3304.
2) Vgl. Berichte, 1898 S. 1764.

jetzt noch nicht ermittelt worden. Zur Analyse lag ein Präparat der Firma C. A. F. Kahlbaum vor, das (nach Analyse) die Formel hatte $AuCl_3 . ClH . 2H_2O$. Die Abscheidung des Goldes erfolgt nun, wie ich konstatieren konnte, quantitativ, wenn man Formaldehyd und Natronlauge im Verhältnis folgender Gleichung anwendet:

$$2AuCl_3 . ClH + 8NaOH = Au_2O_3 + 8ClNa + 5H_2O \text{ und}$$
$$Au_2O_3 + 3NaOH + 3HCOH = 2Au + 3HCOONa + 3H_2O.$$

Man würde also auf 2 Moleküle Goldchlorid 11 Moleküle Natronlauge brauchen, wovon zwei zur Neutralisation der Salzsäure dienen würden. Besser neutralisiert man aber die freie Salzsäure der Goldchloridchlorwasserstoffsäure nicht mit der eben berechneten Menge Natronlauge, sondern durch Ausprobieren bis zum Verschwinden der sauren Reaktion, da auch das Goldchlorid allein noch sauer reagiert und deshalb ein Teil der zum Ausfällen nötigen Natronlauge aufgebraucht würde zum Neutralisieren des Goldchlorids. Nach der vollständigen Neutralisation setzt man dann Natronlauge und Formaldehyd im Sinne folgender Gleichung zu:

$$2AuCl_3 . ClNa + 9NaOH + 3HCOH = 2Au + 3HCOONa + 8ClNa + 6H_2O.$$

Den Gehalt der betreffenden Goldchloridlösung an metallischem Gold bzw. an Goldchlorid stellt man am zweckmäfsigsten zuerst mittels Wasserstoffsuperoxyd und Natronlauge[1]) fest. Während und nach der Fällung mufs die Flüssigkeit stark umgerührt werden, da sonst etwas Gold mit blauer Farbe kolloidal bleibt; dabei vermeide man aber möglichst jede Reibung mit dem Glasstab an der Gefäfswandung, weil sich an allen diesen Stellen das Gold als äufserst zarter Spiegel abscheidet und auch nach der Auflösung in Königswasser und Wiederausfällen mit Wasserstoffsuperoxyd und Natronlauge nicht mehr zu filtrierbaren Massen zusammensetzt. Der Niederschlag wurde auf Goochtiegel filtriert, mit heifsem Wasser bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion ausgewaschen und bei 105° getrocknet. Die Analysen ergaben folgendes Resultat:

I. Bei der Neutralisation mit nur berechneten Mengen NaOH.

20 ccm Goldchloridlösung ergaben 0,0378 g Au statt 0,0382 g Au = 99,24 %,

1) Berichte 1899 S. 1968.

II. bei vollständiger Neutralisation und nachherigem Zusatz von 9 NaOH auf 2 $AuCl_3$.

25 ccm Goldchloridlösung ergaben 0,0887 g Au statt 0,0889 g Au = 99,76 %,

50 ccm Goldchloridlösung ergaben 0,1773 g Au statt 0,1775 g Au = 99,88 %,

20 ccm Goldchloridlösung ergaben 0,0912 g Au statt 0,0916 g Au = 99,57 %.

Das Filtrat war vollkommen farblos und gab mit Wasserstoffsuperoxyd und Natronlauge keinerlei Färbung oder Niederschlag mehr.

Wendet man nun aber nur so viel Natronlauge an, als der Gleichung

$$2AuCl_3 . ClH + 2NaOH = 2AuCl_3 . ClNa + 2H_2O \text{ und}$$
$$2AuCl_3.ClNa + 6NaOH + 3HOH4C = 2Au + 3HCOOH + 8ClNa + 3H_2O$$

entspricht, also im ganzen 8 Moleküle NaOH auf $2AuCl_3$, so erfolgt die Abscheidung des Goldes nicht quantitativ, wie die Gleichung erwarten liefse, sondern es bleibt ein beträchtlicher Teil gelöst. Der Unterschied zwischen der Neutralisation mit nur berechneten Mengen Natronlauge und vollständiger Neutralisation tritt hier noch deutlicher zutage. Es ergaben nämlich die Analysen, unter sonst gleichen Bedingungen ausgeführt, folgendes Resultat:

I. Bei der Neutralisation mit 2NaOH.

Aus 20 ccm Goldchloridlösung 0,0234 g Au statt 0,03672 g Au = 63,72 %,

aus 20 ccm Goldchloridlösung 0,0232 g Au statt 0,03672 g Au = 63,18 %,

aus 20 ccm Goldchloridlösung 0,0232 g Au statt 0,03672 g Au = 63,18 %.

II. Bei volllständiger Neutralisation und nachheriger Zugabe von 6NaOH.

Aus 50 ccm Goldchloridlösung 0,1165 g Au statt 0,1775 g Au = 65,63 %,

aus 20 ccm Goldchloridlösung 0,0470 g Au statt 0,0710 g Au = 66,19 %,

aus 20 ccm Goldchloridlösung 0,0471 g Au statt 0,0710 g Au = 66,33 %.

Das Filtrat wurde mit Wasserstoffsuperoxyd und Natronlauge nochmals ausgefällt und zur Wägung gebracht; es ergab einen Goldgehalt von

0,0233 g statt 0,0240 g bzw. 0,0235 g statt 0,0239 g. Beim Arbeiten in der Wärme ergab sich zwar eine gesteigerte Ausfällung des Goldes, aber quantitativ konnte es auch hier nicht niedergeschlagen werden. Wir fanden nach zweistündigem Erwärmen:

0,0711 g Au statt 0,0766 g Au = 92,81 %,
0,0708 g Au statt 0,0766 g Au = 92,42 %,

beide Male bei vollkommener vorhergehender Neutralisation.

Während demnach in diesen beiden Fällen eine weitgehende Analogie mit dem Silber konstatiert werden konnte, versagte die Reaktion mit starkem Überschufs von Formaldehyd und Natronlauge bei Goldchlorid vollständig. Ich konnte hier unter keiner Bedingung eine Entwicklung von Wasserstoff nachweisen, wie sie nicht nur, wie schon erwähnt, beim Silber, sondern auch beim Kupferoxydul[1]) so leicht eintritt.

An dieser Stelle sei auch noch folgende interessante Beobachtung mitgeteilt. Verwendet man nämlich ein Kalium- oder Natriumhydroxyd, das zur Entfernung der Potasche mit Alkohol gereinigt wurde, so konnte nur in einem einzigen Falle eine minimale Ausfällung erhalten werden, während in allen übrigen Fällen prächtig gefärbte Kolloidlösungen erhalten wurden in tiefgrün, tiefviolett, indigoblau bis zur schönsten Permanganatfarbe. Bei der einzigen Ausfällung ergab das Filtrat bei gelindem Erwärmen eine tiefblaue Kolloidlösung. Es zeigt sich also auch hier, dafs der Alkohol die Ausfällung des Goldes verhindert, dagegen ein ausgezeichneter Kolloidator ist.

Anhang.

Über die Einwirkung von unterphosphoriger Säure auf Goldchlorid.

Unterphosphorige Säure scheidet bekanntlich aus einer Lösung von Goldchlorid sehr leicht elementares Gold in äufserst fein verteilter Form ab. In dem Bestreben, diese Reduktionsfähigkeit für eine bequeme quantitative Bestimmung des Goldes zu benützen, wurden verschiedene Bestimmungen ausgeführt. Das Resultat war aber leider in allen Fällen ein negatives, da das Gold niemals quantitativ ausgefällt wurde. Die Versuche wurden sowohl in der Kälte als auch in der Wärme angestellt, aber in beiden Fällen war das Resultat zu niedrig;

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 20, 144 (1887).

auch die Zugabe von erneuten Mengen unterphosphoriger Säure führte nicht zum Ziele. Das prozentuale Verhältnis des nicht ausgefällten Teils wird zwar um so geringer, je gröfser die zu bestimmende Goldmenge ist, aber selbst im günstigsten Falle war der Verlust noch über 2 %. Im nachstehenden sind einzelne Resultate; die Bestimmung des wirklichen Goldgehalts geschah mit Wasserstoffsuperoxyd und Kalilauge.

1. Einwirkung von unterphosphoriger Säure in der Kälte:
   Bestes Resultat: 0,0316 g Au statt 0,0362 g Au = 87,29 %.
2. In der Hitze:
   Bestes Resultat: 0,0336 g Au statt 0,0362 g Au = 92,81 %.
3. Starken Überschufs von unterphosphoriger Säure
   0,0345 g Au statt 0,0362 g Au = 95,30 %.
4. Einwirkung von H_3PO_2 in der Hitze und nochmalige Zugabe von H_3PO_2 nach dem Ausfällen und Absitzen des Goldes:
   1. 0,0251 g Au statt 0,0258 g Au = 97,28 %,
   2. 0,0253 g Au statt 0,0258 g Au = 98,06 %,
   3. 0,0251 g Au statt 0,0258 g Au = 97,28 %.

III. Über die Einwirkung von höherwertigen Alkoholen auf Wismutsalze und die Darstellung von Wismutsalzen mittels Wismutnitrat-Mannitlösung.

A. Einleitung.

Vor einigen Jahren veröffentlichte L. Vanino[1]) im Verein mit O. Hauser ein Verfahren, um Wismutnitrat glatt wasserlöslich zu machen. Es geschieht dies, indem man kristallisiertes Wismutnitrat $Bi(NO_3)_3 . 5H_2O$ mit Mannit im einfachen Verhältnis der Molekulargewichte, also 484 g Wismutnitrat und 182 g Mannit, so lange zusammenreibt, bis die ganze Masse klebrig und leicht knetbar wird. Übergiefst man dann mit Wasser, so geht das Wismutnitrat-Mannit leicht und vollständig klar in Lösung, und auch grofse Wassermengen vermögen das Wismutnitrat nicht zu hydrolysieren und basisches Salz abzuscheiden. Erst nach mehrtägigem Stehen scheidet sich ein geringer Bodensatz von basischem Wismutsalz, frei von Mannit, ab. Aus diesen Lösungen konnten Vanino und Hauser durch Zusatz von Alkohol Verbindungen des Wismuts mit Mannit — sowohl salpetersäurehaltige wie auch salpetersäurefreie — von der Formel $BiO . NO_3 . C_6H_{14}O_6$, $Bi_2O_3(C_6H_{14}O_6)_4 . 3H_2O$ und $Bi_2O_3 . (C_6H_{14}O_6)_4$ abscheiden.[2]) Diese Untersuchung wurde nun weiter ausgedehnt einerseits auf die Einwirkung von Dulcit und Sorbit, andererseits wurden auch andere Fällungsmittel, wie Aceton, Äther usw., versucht. Ferner wurde schon damals darauf hingewiesen, dafs diese Lösung ein ausgezeichnetes Ausgangsmaterial

1) Zeitschr. f. anorg. Chemie 28, S. 210.

2) Über den Einfluſs von Wismutnitrat auf das Drehungsvermögen von Mannit vgl. H. Grofsmann, Ver. Rübenz. Ind. 1905, 650 u. 941, sowie Ber. d. deutschen chem. Ges. 38, 1711.

für die Darstellung von Wismutsalzen bildet, da sie einerseits keinen Zusatz von freier Mineralsäure erfordert, die ihrerseits das Ausfallen der gebildeten Wismutsalze verhindern würde, und andererseits der Mannit keinerlei reduzierende Wirkung auf die Salze ausübt, wie dies andere Lösungsmittel z. B. Glycerin tun. Die Bildung von Wismutsalzen aus dieser Lösung erfolgt sowohl durch Zusatz von freien Säuren, wie auch durch Zusatz von Salzen. Einige Beobachtungen, die bei dieser Untersuchung gemacht wurden, sollen wegen ihrer allgemeinen Bedeutung gleich hier Erwähnung finden. So gibt Kalium- oder Natriumnitrit sowohl in ganz verdünnter wie auch in konzentrierter Lösung sofort einen starken gelblichweifsen bis gelben Niederschlag von basischem Wismutnitrit, während salpetersaure Salze in keiner Konzentration reagieren. Ferrocyankalium liefert in verdünnter wie in konzentrierter Lösung einen starken grüngelben Niederschlag, Ferricyankalium setzt sich nur in konzentrierter Lösung um. Eine wäfsrige Lösung von Natriumsilikat bewirkt sofort eine dicke weifse Fällung, Kieselfluorwasserstoffsäure und ihre Salze jedoch scheiden kein Wismutsalz aus. Inwieweit diese Reaktionen zum qualitativen Nachweis bzw. zur quantitativen Trennung verwertbar sind, wurde bis jetzt noch nicht näher untersucht. Die Halogene reagieren sämtliche: Fluornatrium und Chlorkalium erzeugen einen weifsen, Bromkalium einen gelben, Jodkalium einen tiefbraunen Niederschlag, der von siedendem Wasser in ein rotes Oxyjodid zersetzt wird. Cyankalium fällt dicke, schmutziggelbe Flocken. Ferner reagieren Natrium-sulfit, -thiosulfat, -karbonat, -azetat, -pikrat, Kaliumrhodanid, Ammoniummolybdat usw. Von den Wismutsalzen organischer Säuren sei besonders das normale salicylsaure Wismut hervorgehoben, das auf eine andere Weise bisher noch nicht dargestellt werden konnte. Es wurden bis jetzt mittels der Wismutmannitlösung folgende zum Teil neue Salze in bequemer Weise und guter Ausbeute erhalten und analysiert:

Salicylsaures	Wismut
Kamphersaures	"
Phtalsaures	"
Benzoesaures	"
Citronensaures	"
Weinsaures	"
Oxalsaures	"
Salpetrigsaures	"
Unterphosphorigsaures	"
Phosphorigsaures	"

Phosphorsaures	Wismut
Borsaures	„
Ferrocyanwasserstoffs.	„
Arseniksaures	„
Arsensaures	„

B. Experimenteller Teil.

1. Einwirkung von Wismutnitrat auf Mannit, Sorbit, Dulcit.

48,4 g kristallisiertes Wismutnitrat werden in der Reibschale verrieben mit 18,2 g Mannit; sobald die Masse anfängt, kompakt zu werden, wird sie fest durchgeknetet, bis sie klebrig und zäh wird. Man läfst dann noch einige Zeit stehen, wobei sie sehr rasch Wasser anzieht und zusehends dünner wird. Sobald man mit dem Pistill leicht durchrühren kann, überschichtet man mit 100—300 ccm Wasser. Bei längerem Stehen ohne Wasser zersetzt sich die Masse hie und da plötzlich unter starker Entwicklung von Stickstoffdioxyd. Bei leichtem Umrühren mit dem Pistill erkennt man zunächst deutlich eine Scheidung der Masse in zwei Teile, die sich aber gleichmäfsig leicht und klar in Wasser lösen. Die Lösung wird dann noch von allenfalls ungelösten Partikelchen abfiltriert und kann nun beliebig verdünnt werden. Man kann aber auch schon mit nur 15—20 ccm Wasser die ganzen 48,4 g Wismutnitrat in Lösung bringen. Solche konzentrierte Lösungen werden jedoch schon bei ganz gelindem Erwärmen unter stürmischer Entwicklung von Stickstoffdioxyd zersetzt. Die dabei auftretende Wärmemenge ist so grofs, dafs der Mannit vollständig verkohlt wird. Die verdünnteren Lösungen jedoch halten sich bei gutem Verschlufs vollkommen unverändert, bei Luftzutritt scheidet sich allmählich ein Niederschlag ab. Aus diesen Lösungen konnten Vanino und Hauser seinerzeit durch Zusatz von Alkohol die schon erwähnten Verbindungen $BiONO_3 . C_6H_{14}O_6$, $Bi_2O_3 . (C_6H_{14}O_6)_4 . 3H_2O$ und $Bi_2O_3 . (C_6H_{14}O_6)_4$ abscheiden, je nachdem sie frisch bereitete Lösungen verwendeten oder solche, die schon mehrere Wochen gestanden waren. Wie ich nun gefunden habe, kann man auch durch Aceton verschiedene Verbindungen des Wismuts mit Mannit ausfällen, während Äther nicht einzuwirken scheint. Die Niederschläge sind alle in Wasser sehr leicht löslich,

weshalb man auch zu ihrer Abscheidung sehr viel Aceton anwenden mufs. Versetzt man eine Wismutnitrat-Mannitlösung mit Aceton, so scheidet sich zuerst ein klebriger, zäher Niederschlag ab; durch wiederholtes Auflösen in Wasser und Wiederausfällen mit Aceton erhält man jedoch schliefslich einen harten kristallinischen Körper, der nach dem Trocknen auf Ton die Zusammensetzung hat: $C_6H_{14}O_6 . 2Bi(NO_3)_3$
Berechnet auf $C_6H_{14}O_6 . 2Bi(NO_3)_3$:

C	H
7,42 %	1,44 %

Gefunden:

C	H
7,66 %	1,58 %

Die Einwirkung von Sorbit auf Wismutnitrat verläuft ganz analog. Die Mischung wird auch hier zuerst klebrig und zäh und löst sich dann in Wasser glatt und ohne Rückstand auf. Durch Zusatz von Säuren oder Salzen erfolgt ebenso rasch und sicher Umsetzung des Wismutnitrats. An Beständigkeit scheint sie die Mannitlösung noch zu übertreffen, wenigstens schied sich bei vierwöchentlichem Stehen nicht der geringste Bodensatz ab. Aceton fällt aus der frisch bereiteten Lösung sofort einen schön weifsen kristallinischen Niederschlag, der sich in Wasser wieder glatt löst. Auf Ton getrocknet zeigt er die Zusammensetzung $C_6H_{14}O_6 . Bi(NO_3)_3$.
Berechnet auf $C_6H_{14}O_6 . Bi(NO_3)_3$:

C	H
12,50 %	2,43 %

Gefunden:

C	H
12,38 %	2,20 %

Dulcit weicht in seiner Einwirkung auf Wismutnitrat um ein Geringes von seinen Isomeren ab, die Masse wird hier nicht klebrig und beim Behandeln mit Wasser bleibt, auch nach langem Verrühren, ein beträchtlicher Teil ungelöst. Dementsprechend zeigt auch die Lösung beim Aufbewahren die geringste Beständigkeit und scheidet beim Zusatz von Aceton basisches Wismutdulcit aus. Die Reaktion scheint also beim Dulcit am trägsten zu sein. Der mit Aceton erhaltene Niederschlag ist rein weifs, kristallinisch und zeigt die Zusammensetzung $BiONO_3 . C_6H_{14}O_6$; er ist also analog dem von Vanino und Hauser aus Mannitlösung durch Alkohol erhaltenen Körper.

Berechnet auf $BiONO_3 . C_6H_{14}O_6$:

C	H
15,38 %	2,98 %

Gefunden:

C	H
15,55 %	2,87 %

Die stark verdünnte wäfsrige Lösung der drei Körper wird durch Schwefelwasserstoff zwar schwarzbraun gefärbt, aber es scheidet sich kein Wismutsulfid aus; auch Kalilauge scheidet kein Hydroxyd ab. Dagegen wirkt Jodkalium sofort unter Bildung von rotgelbem Oxyjodid ein.

2. Darstellung von Wismutsalzen mittels Wismutnitratmannitlösung.

Zur Darstellung der im nachfolgenden aufgeführten Salze wurde immer so viel von der Wismutmannitlösung und der betreffenden Säure oder ihrem Natriumsalz angewendet, dafs die Mengenverhältnisse der reagierenden Körper eben der stöchiometrischen Gleichung entsprachen. Die Niederschläge wurden abgesaugt, mit Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaktion ausgewaschen und auf Ton getrocknet. Die Wismutbestimmung geschah durch Auflösen in Salzsäure, Fällen mit Schwefelwasserstoff und Wägung des gebildeten Wismuttrisulfids im Goochtiegel, die Wasserbestimmung durch mehrstündiges Stehen im Vakuumexsikkator.

1. Wismutsalicylat $Bi(C_6H_4OH . COO)_3 . 2H_2O$.

Verbindungen des Wismuts mit der Salicylsäure von annähernd konstanter Zusammensetzung werden nur bei ganz bestimmten Bedingungen erhalten. Jede Abweichung von den letzteren hat nach Fischer[1]) zur Folge, dafs man durchaus verschiedenartig zusammengesetzte Präparate erhält.

Jaillet und Ragouzi haben nach obengenanntem Autor zur Gewinnung zweier gut charakterisierter Wismutsalicylate, des sogenannten sauren Wismutsalicylats $Bi(C_7H_5O_3)_3 . Bi(OH)_3 . 3H_2O$ und des „basischen Wismutsalicylates“ $Bi(C_7H_5O_3)_3Bi_2O_3$ Vorschriften angegeben.[2]) Nach einer Patentschrift der chemischen Fabrik von Heyden[3])

1) Die neueren Arzneimittel, Verlag J. Springer, 1894.
2) Die neueren Arzneimittel Seite 29, 30.
3) Chemische Fabrik von Heyden, Patent Nr. 168408, Kl. 12q.

(in Radebeul bei Dresden) befinden sich unter der Bezeichnung „Wismutsalicylat“ zwei Präparate im Handel; das eine, Bismutum salicylicum oder Bismutum subsalicylicum, entspricht der chemischen Formel

$$O{=}Bi{-}OOC.C_6H_4OH,$$

das andere, das sogenannte neutrale Wismutsalz, soll der Formel des neutralen Salzes $Bi{\equiv}(OOC.C_6H_4OH)_3$ entsprechen. Thiebault[1]) erhielt ein Salz mit $1^1/_2$ Molekülen Salicylsäure auf ein Atom Wismut:

$$O\begin{cases} Bi<\begin{matrix} O.OC.C_6H_4OH \\ O.OC.C_6H_4OH \end{matrix} \\ Bi<\begin{matrix} O.OC.C_6H_4OH \\ OH \end{matrix} \end{cases}$$

Die chemische Fabrik von Heyden endlich erhielt jüngst ein Patent auf ein Disalicylat von der Formel:

$$HO{-}Bi<\begin{matrix} O.OC.C_6H_4OH \\ O.OC.C_6H_4OH \end{matrix}$$

In der Patentschrift wird das oben erwähnte Trisalicylat als ein Gemisch bezeichnet, welches im wesentlichen aus viel Salicylsäure und Wismutsalicylat besteht, während das wirkliche Trisalicylat überhaupt nicht existenzfähig sein soll. Durch Anwendung der Wismutmannitlösung ist es uns jedoch geglückt, dieses Wismuttrisalicylat darzustellen. Da die freie Salicylsäure selbst in kaltem Wasser zu schwer löslich ist (1:500) und die heiſse Lösung beim Zusammengieſsen mit Wismutmannitlösung nur einen schmierigen, verharzt aussehenden Niederschlag lieferte, so wurde das salicylsaure Natrium angewendet, das in Wasser leicht löslich ist. Eine Wismutmannitlösung wurde kalt zu einer konzentrierten Lösung von salicylsaurem Natrium gegeben, daſs eben das stöchiometrische Verhältnis

$$Bi(NO_3)_3.5H_2O + 3C_6H_4OH.COONa$$

erfüllt ist. Es scheidet sich sofort ein dicker weiſser Kristallbrei ab, der nur kurz ausgewaschen, stark abgesaugt und auf Ton getrocknet wurde. Der Körper entspricht der Zusammensetzung $(C_6H_4OH.COO)_3$ $Bi.2H_2O$.

---

1) Chemikerzeitung 1901. Repet. S. 207.

Berechnet auf $(C_6H_4OHCOO)_3Bi.2H_2O$:

Bi	C	H
31,75 %	38,47 %	2,90 %

Gefunden:

	Bi	C	H
I.	31,58 %	38,66 %	2,94 %
II.	31,60 %	38,61 %	2,97 %

Wird das Auswaschen zu lange fortgesetzt, so zersetzt sich der Körper unter Bildung eines wismutreicheren, basischen Salzes, das wahrscheinlich aus einem Gemisch gleicher Teile Trisalicylat und Disalicylat besteht. Wenigstens ergab die Wismutanalyse einen sehr nahen Wert:

Berechnet auf $(C_6H_4OH.COO)_3Bi.2H_2O + (C_6H_4OHCOO)_2Bi.OH$:

Bi 36,04 %

Gefunden:

Bi 36,66 %

Das gebildete normale salicylsaure Wismut ist vollkommen weifs, kristallinisch, fast geschmacklos. In Wasser ist es unlöslich, gibt jedoch an dasselbe beim Schütteln und Kochen Salicylsäure ab. In Alkohol ist es schwer, in konzentrierter Salzsäure leicht löslich. Schwefelwasserstoff bewirkt sofort Schwarzfärbung, durch Kalilauge wird es zersetzt, Jodkali scheidet einen gelben beim Erwärmen rotgelben Niederschlag ab.

2. Kampfersaures Wismut

$$\left(C_8H_{14}<\begin{matrix}COO\\COO\end{matrix}\right)_3Bi_2.C_8H_{14}<\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}.$$

30 g Kampfersäure wurden in möglichst wenig Wasser gelöst und mit einer Lösung von Wismutnitrat-Mannit versetzt, die 48,4 g kristalisiertes Wismutnitrat enthielt. Es scheidet sich ein dicker, weifser Kristallbrei aus, der abgesaugt und auf Ton getrocknet wurde. Seine Zusammensetzung entspricht nicht dem normalen Salz, sondern einem sauren.

Berechnet auf $(C_8H_{14}.2COO)_3Bi_2.C_8H_{14}.2COOH$:

Bi	C	H
34,38 %	39,67 %	4,79 %

Gefunden:

Bi	C	H
34,38 %	39,86 %	4,94 %

Mit Schwefelwasserstoff wird es sofort schwarz gefärbt, durch Kalilauge zersetzt, mit Jodkaliumlösung wird der Niederschlag gelb gefärbt.

3. Phtalsaures Wismut $\left(C_6H_4<\begin{matrix}COOH\\COO\end{matrix}\right)_3Bi$.

Die Lösung von Phtalsäure (25 g) gibt mit Wismutnitrat-Mannitlösung (48,4 g) einen weifsen kristallinischen Niederschlag von saurem phtalsaurem Wismut.

Berechnet auf $\left(C_6H_4<\begin{matrix}COOH\\COO\end{matrix}\right)_3Bi$:

Bi	C	H
29,57 %	40,96 %	2,13 %

Gefunden:

Bi	C	H
29,77 %	40,69 %	2,32 %

Der Niederschlag besteht aus schön ausgebildeten quadratischen Täfelchen, ist in Wasser unlöslich, in konzentrierter Salzsäure leicht löslich. Durch Kalilauge wird er nicht zersetzt, Jodkalium bildet sofort Oxyjodid, Schwefelwasserstoff Trisulfid.

4. Zitronensaures Wismut $\begin{matrix}CH_2\,.\,COO\\|\\COH.COO\!-\!Bi.\\|\\CH_2\,.\,COO\end{matrix}$

Eine konzentrierte Lösung von Citronensäure (57,2 g) gibt mit Wismutnitrat-Mannitlösung (48,4 g) einen sehr schönen weifsen, kristallinischen Niederschlag von normalem citronensaurem Wismut.

Berechnet auf $\begin{matrix}CH_2\,.\,COO\\|\\COH.COO\!-\!Bi\\|\\CH_2\,.\,COO\end{matrix}$:

Bi	C	H
52,39 %	18,13 %	1,26 %

Gefunden:

Bi	C	H
51,98 %	18,34 %	1,41 %

Die Löslichkeit ist die gleiche wie bei den vorhergehenden Salzen, Kalilauge, Schwefelwasserstoff und Jodkaliumlösung wirken leicht darauf ein, letzteres unter Bildung eines gelben Salzes.

5. Benzoesaures Wismut $(C_6H_5COO)_3Bi$.

Konzentrierte Benzoesäurelösung (36,6g) erzeugt in Wismutnitratmannitlösung einen weifsen, aus langen, schön ausgebildeten Nadeln bestehenden Niederschlag von normalem benzoesaurem Wismut.

Berechnet auf $(C_6H_5COO)_3Bi$:

Bi	C	H
36,55 %	44,14 %	2,62 %

Gefunden:

	Bi	C	H
I.	36,69 %	44,35 %	2,65 %
II.	36,68 %		

6. Oxalsaures Wismut $\left(\begin{matrix}COO\\|\\COO\end{matrix}\right)_3 Bi_2 . H_2O$.

Oxalsäure fällt, gleichviel in welchen Mengenverhältnissen angewendet, weifses, mikrokristallinisches Wismutoxalat.

Berechnet auf $(C_2O_4)_3Bi_2 . H_2O$:

Bi	C	H
59,74 %	10,31 %	0,29 %

Gefunden:

	Bi	C	H
I.	59,82 %	10,21 %	0,27 %
II.		10,20 %	0,34 %

7. Salpetrigsaures Wismut $NO_2 . BiO . {}^1/_2H_2O$.

Salpetrisaures Natrium gibt in jeder Konzentration beim Versetzen mit Wismutnitrat-Mannitlösung einen dicken, kristallinischen Niederschlag. In ganz verdünnten Lösungen ist er gelblichweifs, bei geringer Konzentration schon ist er rein gelb. Der getrocknete Niederschlag ist schön gelblichweifs. Beim Erhitzen über 60° entweicht NO_2, ohne dafs sich das Salz in seinem Aussehen verändert. In Salzsäure ist es sehr leicht löslich und die Lösung läfst beim Verdünnen mit Wasser basisches Salz ausfallen, was bei den organischen Wismutsalzen nie beobachtet wurde. Das Wasser entweicht beim Stehen im Vakuumexsikkator über konzentrierter Schwefelsäure.

Berechnet auf $NO_2 . BiO . {}^1/_2H_2O$:

Bi
74,55 %

Gefunden:

Bi
74,40 %

Kalilauge scheidet daraus Wismuthydroxyd ab, Jodkalium wirkt in der Kälte nicht ein, beim Erwärmen bildet sich gelbes Jodid, Schwefelwasserstoff scheidet sofort schwarzes Sulfid ab.

8. Unterphosphorigsaures Wismut $(PO_2H_2)_3Bi$.

Die unterphosphorige Säure erzeugt sofort einen dichten, weifsen, kristallinischen Niederschlag. Läfst man ihn längere Zeit mit der Mutterlauge stehen, so wird die obere Schicht schwarz gefärbt unter Abscheidung von metallischem Wismut; die unterphosphorige Säure wirkt reduzierend. Auch das trockene Salz wird nach längerem Liegen noch zuerst grau, dann schwarz. Es scheidet sich also auch hier noch metallisches Wismut ab. Das frisch bereitete Salz zeigt die Zusammensetzung $(PO_2H_2)_3Bi$; das reduzierte Salz hat natürlich einen höheren Wismutgehalt.

Berechnet auf $(PO_2H_2)_3Bi$:

	Bi
	51,61 %

Gefunden:

	Bi
I.	51,98 %
II.	51,72 %

9. Phosphorigsaures Wismut $(PO_3H)_3Bi_2 . 3H_2O$.

Die phosphorige Säure gibt sofort einen weifsen, aus vierseitigen Nadeln bestehenden Niederschlag von phosphorigsaurem Wismut, der vollkommen beständig ist.

Berechnet auf $(PO_3H)_3Bi_2 . 3H_2O$:

	Bi
	58,59 %

Gefunden:

	Bi
I.	58,50 %
II.	58,74 %

Der Niederschlag wird durch Kalilauge nicht zersetzt, die Umsetzung mit Jodkalium erfolgt nur allmählich, Schwefelwasserstoff dagegen reagiert sofort.

10. Phosphorsaures Wismut $PO_4Bi . 3H_2O$.

Phosphorsäure und ihre Salze erzeugen einen weifsen, schwer filtrierbaren Niederschlag von normalem phosphorsaurem Wismut.[1])

1) Vgl. A. de Schulten, Bull. Soc. Chim., Paris [3] 29, 720.

Berechnet auf $PO_4Bi.3H_2O$:

Bi
58,26 %

Gefunden:

	Bi
I.	58,52 %
II.	58,50 %

Kalilauge zersetzt ihn leicht, mit Jodkalium reagiert er auch beim Erwärmen nicht, Schwefelwasserstoff fällt sofort Wismutsulfid.

11. Borsaures Wismut $BO_3Bi.2H_2O$.

Borate geben, auch wenn sie als Polyborate vorliegen, einen weifsen, feinkörnigen Niederschlag von normalem borsaurem Wismut.

Berechnet auf $BO_3Bi.2H_2O$:

Bi
68,64 %

Gefunden:

	Bi
I.	68,72 %
II.	68,84 %

Das Salz ist gegen Kalilauge wie auch gegen Jodkalium beständig, von Schwefelwasserstoff wird das Wismut sofort ausgefällt.

12. Ferrocyanwasserstoffsaures Wismut $[Fe(CN)_6]_3Bi_4.2Fe(CN)_6K_4$.

Ferrocyankalium gibt mit Wismutnitrat-Mannit in jeder Konzentration einen gelben, anscheinend amorphen Niederschlag. Beim Trocknen wird er grün und kristallinisch. Die Umsetzung ist keine vollständige; dafs das Salz noch Kalium enthält, erkennt man schon beim Verbrennen am Platindraht in der Bunsenflamme.

Berechnet auf $[Fe(CN)_6]_3Bi_4.2Fe(CN)_6K_4$:

Bi
38,19 %

Gefunden:

	Bi
I.	38,16 %
II.	38,20 %

Gegen Kalilauge und Jodkalium ist es vollständig beständig und auch mit Schwefelwasserstoff setzt es sich nur sehr allmählich um.

IV. Über einige neue organische Doppelsalze mit Wismutchlorid.

Die im vorhergehenden Kapitel beschriebenen organischen Wismutverbindungen sind als wahre Salze des Wismutoxyds mit der betreffenden organischen Säure aufzufassen. Eine zweite Klasse von organischen Wismutverbindungen sind die Wismut-Alkyle bezw. Phenyle wie das schon länger bekannte Triaethylwismutin $(C_2H_5)_3Bi$ und das in neuerer Zeit von P. Pfeiffer[1]) mittels Phenylmagnesiumbromid dargestellte Triphenylwismut. Aufserdem kennt man noch eine dritte Art von organischen Wismutverbindungen, das sind die Additionsprodukte des Wismutchlorids bzw. -Bromids und -Jodids. Solche Additionsprodukte sind früher schon beschrieben worden von Kraut[2]), Prescott[3]), H. Schiff[4]), Montemartini[5]), K. A. Hofmann[6]) und Vanino[7]). Im Anschlufs an die Arbeiten dieses letzteren Autors wurden nun weitere Versuche angestellt über die Bildung von Doppelsalzen zwischen organischen Verbindungen mit Wismutchlorid. Über die Art, wie solche Additionsprodukte entstehen, wurde eine bestimmte Erklärung noch nicht gegeben. Unwidersprochen blieb eine von Hauser seinerzeit ausgesprochene Vermutung, dafs sie ebenfalls durch die Werner'sche Theorie in der Weise erklärt werden könnten, dafs in der inneren Sphäre das Wis-

---

1) P. Pfeiffer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 37, 319, 1125 und 4620.
2) K. Kraut, ebenda, 15, 375.
3) Albert B. Prescott, Journ. Am. chem. Soc. 20, 96—100.
4) H. Schiff, Ber. d. d. chem. Ges. 34, 804.
5) C. Montemartini, Gaz. chim. ital. 30, II, 493.
6) K. A. Hofmann, Ber. d. d. chem. Ges. 37, 242.
7) Vanino, Ber. 33, 2271; 34, 416; 35, 663; 36, 3682.

mut durch seine Nebenvalenzen mit der jeweiligen Base zu einem schwach basischen, elektropositiven Komplex vereint sei, während in der äufseren Sphäre die wirklichen Wismutvalenzen mit elektronegativen Säureresten, also Chlor, abgesättigt wären. In der Tat werden sämtliche im nachfolgenden aufgeführten Salze durch Wasser so gut wie gar nicht gespalten; bedenkt man die starke Empfindlichkeit des Wismutchlorids gegen Hydrolyse, so wird durch dieses Verhalten in der Tat die Annahme einer Komplexbildung begünstigt.

Zur Darstellung der Doppelsalze wurde wie früher das Wismutchlorid (Kahlbaum) je nach der Löslichkeit des betreffenden organischen Körpers in möglichst wenig Aceton, Alkohol oder Äther gelöst und durch wenige Tropfen konzentrierter Salzsäure vollkommen klar gemacht. Die filtrierten Lösungen wurden noch heifs zu der konzentrierten Lösung der organischen Base tropfenweise und unter stetem Umschütteln gegeben, und zwar im einfachen Verhältnis der Molekulargewichte. Die Salze, die dabei ausfallen, enthalten die beiden Bestandteile meist nicht mehr im gleichen Verhältnis, doch wurde zunächst davon abgesehen, durch Änderung des ursprünglichen Verhältnisses neue Verbindungen darzustellen. Meist erfolgt die Bildung des Niederschlags momentan beim Zusammengiefsen, aufserdem aber beim Abkühlen auf gewöhnliche Temperatur. Während im allgemeinen die Erfahrung bestätigt wurde, dafs solche Doppelsalze um so leichter entstehen, je basischer die Natur der in Reaktion tretenden organischen Verbindung ist, zeigten sich doch einige bemerkenswerte Ausnahmen, insoferne einerseits Körper mit ausgesprochen basischem Charakter, wie z. B. Harnstoff, mit Wismutchlorid keine Reaktion eingingen, während andrerseits Verbindungen, deren basischer Charakter durch den Eintritt saurer Gruppen, z. B. Nitrosogruppen, bedeutend herabgeschwächt war, einen reichlichen und sehr beständigen Niederschlag ergaben. Die gebildeten Niederschläge wurden abgesaugt und auf Ton getrocknet. Das Wismut wurde in bekannter Weise als Sulfid bestimmt.

1. Diphenylaminwismutchlorid.

Diphenylamin und Wismutchlorid wurden im einfachen Verhältnis der Molekulargewichte in möglichst wenig Aceton gelöst, und das Wismutchlorid heifs zur Diphenylaminlösung gegeben. Es entsteht sofort ein sehr reichlicher, weifser Niederschlag mit einem ganz schwachen Stich ins Bläuliche. Das getrocknete Präparat wird bei längerem Stehen an der Luft zuerst gelb, dann grün. Mit salpetriger

Säure, Salpetersäure und Wasserstoffsuperoxyd entsteht Blaufärbung. In Aceton, Alkohol, Äther, Chloroform ist der Körper unlöslich, dagegen in konzentrierter Salz- oder Salpetersäure leicht löslich; im Exsikkator läfst sich die Substanz leicht aufbewahren. Beim Kochen mit Wasser wird sie nicht zersetzt, dagegen setzt sie sich mit Jodkaliumlösung zu rotgelbem Oxyjodid um. Beim Übergiefsen mit Schwefelwasserstoffwasser wird die Substanz sofort schwarz gefärbt. Durch Kochen mit Formaldehyd und Kalilauge wird das Wismutchlorid äufserst lebhaft reduziert zu Bi (auch das Jodsalz); ebenso scheidet unterphosphorige Säure Bi ab, das sich wie ein Silberspiegel an das Glas anlegt. Kochen mit Kalilauge zersetzt das Salz nur teilweise unter Bildung von gelbem Bi_2O_3. Die Kristalle erscheinen als schön ausgebildete monokline Täfelchen.

Berechnet auf $NH(C_6H_5)_2 . BiCl_3$:

Bi	C	N	H
43,03 %	29,81 %	2,89 %	2,27 %

Gefunden:

	Bi	C	N	H
I.	43,26 %	30,01 %	2,71 %	2,45 %
II.	43,28 %			
III.	43,35 %			
IV.	43,28 %			

2. p-Nitrosodiphenylaminwismutchlorid.

10 g Nitrosodiphenylamin wurden in Aceton gelöst und kalt zu einer Lösung von 15,8 g Wismutchlorid in Aceton gegeben. Es entsteht ein dicker Kristallbrei von schwarzer Farbe, unlöslich in Aceton, Alkohol und Äther, dagegen leicht löslich in konzentrierter Salzsäure. Es entsteht dabei eine tiefblaue Lösung, aus der beim Verdünnen mit Wasser ein starker, flockiger Niederschlag ausfällt. Die Flüssigkeit wandelt dabei ihre Farbe in Rotviolett um. Durch erneutes Behandeln mit konzentrierter Salzsäure geht der Niederschlag nicht wieder in Lösung; beim Einleiten von SH_2 geht er aber allmählich in Wismutrisulfid über. Auf Gooch filtriert gibt der Niederschlag an das Waschwasser, besonders an Alkohol, tiefrote Färbung ab und es hinterbleibt reines Bi_2S_3; beim Kochen mit Wasser gibt es eine rotviolette Färbung ab. Jodkalium bewirkt auch beim Kochen keine Umsetzung, auch Kalilauge scheidet kein Bi_2O_3 ab. Mit Formaldehyd und Kalilauge

tritt leicht Reduktion ein, während unterphosphorige Säure kein Wismut abscheidet. Die Kristalle erscheinen als sehr glänzende, kleine Nadeln.

Berechnet auf $(C_6H_5)_2N.NO.BiCl_3$:

	Bi	C	H	N
	40,59 %	28,12 %	1,95 %	5,46 %
Gefunden:				
	Bi	C	H	N
I.	40,48 %	28,22 %	1,70 %	5,43 %
II.	40,46 %	—	—	5,56 %

3. 2-Nitrosodimethylanilin-3-Wismutchlorid.

10 g Nitrosodimethylanilin wurden in Aceton gelöst und zur Auflösung von 21 g Wismutchlorid gegeben. Es scheidet sich sofort ein dicker, gelbbrauner Niederschlag ab, unlöslich in Aceton, Alkohol und Äther, löslich in Salzsäure und Salpetersäure. Er wird beim Kochen mit Wasser nicht zerlegt, reagiert dagegen mit Jodkalium unter Bildung eines tiefrot gefärbten Niederschlags. Mit Schwefelwasserstoff wird er sofort schwarz gefärbt, mit Kalilauge wird er nicht zerlegt. Mit Formaldehyd und Kalilauge tritt beim Kochen Reduktion ein. In unterphosphoriger Säure löst er sich erst vollständig auf, dann wird er reduziert. Er ist ein mikrokristallinisches Pulver.

Berechnet auf $2C_6H_4NO.N(CH_3)_2.3BiCl_3$

	Bi	C	N	H
	50,20 %	15,44 %	4,50 %	1,60 %
Gefunden:				
	Bi	C	N	H
I.	49,94 %	15,28 %	4,79 %	1,51 %
II.	49,96 %			

4. Methylaminchlorhydratwismutchlorid.

2,5 g Methylaminchlorhydrat wurden in absolutem Alkohol gelöst und mit einer alkoholischen Lösung von 11,6 g $BiCl_3$ versetzt. Es bildet sich ein sehr schön kristallisierter, glänzend weifser Niederschlag, der mit Alkohol ausgewaschen und auf Ton getrocknet wurde. Das

Salz wird durch Wasser zerlegt, wobei BiOCl ausfällt; mit Jodkalium entstehen gelbe Kristalle. Schwefelwasserstoff bewirkt sofort Schwarzfärbung. Durch Kalilauge wird es leicht zerlegt unter Abscheidung von Bi_2O_3. Formaldehyd und Kalilauge reduzieren zu metallischem Wismut, in unterphosphoriger Säure löst sich das Salz erst auf, dann tritt Reduktion ein. Die Kristalle sind lange, biegsame, eng verfilzte Nadeln.

Berechnet auf $3CH_3.NH_2.ClH.2BiCl_3$:

	Bi	C	H	N
	50,06 %	4,33 %	2,16 %	5,05 %

Gefunden:

	Bi	C	H	N
I.	50,40 %	4,28 %	2,35 %	4,97 %
II.	49,74 %	—	—	4,90 %
III.	49,98 %	—	—	—

5. Piperazinwismutchlorid.

Das Piperazin wurde ebenfalls in Aceton gelöst und mit Wismutchlorid versetzt. Der entstehende Niederschlag fällt zuerst in Klumpen zusammengeballt aus, läfst sich aber leicht verschütteln zu einem feinen weifsen Pulver, das in organischen Lösungsmitteln unlöslich ist, sich aber in verdünnter Salzäure leicht löst. Durch Kochen mit Wasser wird BiOCl abgeschieden, durch Kochen mit Kalilauge Bi_2O_3. Mit Jodkaliumlösung bildet sich sofort ein orangefarbener Niederschlag. In unterphosphoriger Säure löst sich der Körper auf, dann tritt Reduktion ein; ebenso reduziert Kalilauge und Formaldehyd. Der Körper besteht aus kleinen quadratischen Kristallen.

Berechnet auf $2NH<\begin{matrix}CH_2—CH_2\\CH_2—CH_2\end{matrix}>NH.3BiCl_3$:

	Bi	C	H	N
	55,96 %	8,60 %	1,79 %	5,02 %

Gefunden:

	Bi	C	H	N
I.	55,11 %	8,25 %	2,00 %	4,87 %
II.	55,16 %			
III.	55,17 %			

6. Hexamethylentetraminwismutchloridchlorhydrat.

Löst man 14 g Hexamethylentetramin und 31,4 g Wismutchlorid kalt in verdünnter Salzsäure und gibt sie zu einander, so entsteht ein rein weifser mikrokristallinischer Niederschlag, der die beiden Komponenten im Verhältnis 1:1 enthält. Die Ausbeute betrug fast 70 % des angewandten Hexamethylentetramins.

Berechnet auf $(CH_2)_6N_4 . BiCl_3 . 2ClH$:

Bi	C	H	N	Cl
39,44 %	13,66 %	2,65 %	10,62 %	33,58 %

Gefunden:

Bi	C	H	N	Cl
39,48 %	13,48 %	2,97 %	10,84 %	33,63 %

V. Über das Wismutoxydul.

Bis vor wenigen Jahren fanden die Angaben über die Existenz eines Wismutoxyduls ziemlich unbestrittenen Glauben; es lag auch eine ganze Reihe von Arbeiten über die Darstellung dieser Verbindung vor. Thomson[1]) will es erhalten haben beim Schmelzen von metallischem Wismut; dieser Angabe trat schon Heintz[2]) entgegen, indem er nachwies, dafs das Wismut, wenn es einmal bis zum Schmelzen erhitzt wird, mehr Sauerstoff aufzunehmen vermag, als es nach Thomsons Formel aufzunehmen imstande wäre. Nach einer zweiten Methode sollte das Wismutoxydul auch auf nassem Wege entstehen bei der Einwirkung von alkalischer Zinnchlorürlösung auf Wismutsalze. R. Schneider, von dem diese Methode stammt[3]), suchte die Reaktion durch folgende Formulierung zu erklären:

$$Bi_2O_3 + SnO = 2BiO + SnO_2;$$

auch Vogel, Arppe und Schiff legten ihren Arbeiten, der Hauptsache nach, diese Formel zugrunde. Nach Vogels[4]) Mitteilung erhält man Oxydul, wenn basisch salpetersaures Wismutoxyd in verschlossenen Gefäfsen mit im Überschufs zugesetztem Zinnchlorür behandelt wird; nach Arppe[5]) entsteht dasselbe, wenn man saure Auflösungen von Chlorwismut und Zinnchlorür vermischt und Kali zugiefst. Derselbe gibt an, dafs das erhaltene Produkt stets zinnhaltig sei, eine

---

1) Thomson, Proceedings of the Glasgow philosophical society 1841.
2) W. Heintz, Ann. d. Physik u. Chemie 63 (139).
3) R. Schneider, Pogg. Ann. 88, 45 (1853).
4) Vogel, Kastners Archiv 23.
5) Arppe, Ann. d. Physik u. Chemie (Poggendf.) 64, 3. Reihe.

Beobachtung, die von Berzelius und Schmidt bestätigt wurde. Schiff[1]) wies an der Hand eingehender und sorgfältig ausgeführter Untersuchungen nach, dafs die schwarze Verbindung Vogels nicht reines Oxydul sein konnte. In neuerer Zeit haben dann noch Tanatar[2]) und Joworowski[3]) Vorschriften angegeben, wie man zu Wismutoxydul gelangen könne.

Angesichts dieser vielfachen Übereinstimmung über die Existenz des Wismutoxyduls mufste es Befremden erregen, dafs die Ausführungen über sein Verhalten und seine Eigenschaften sich meistens widersprechen. Schon über die Farbe des Körpers weichen die Angaben in ganz auffallender Weise von einander ab. Dammer[4]) bezeichnet das Wismutoxydul in seinem Handbuch als bräunlichgrau, dunkelpurpurfarben, schwarzgrau bis tiefschwarz, Berzelius[5]) als rotbraun, von Bonsdorff[6]) als blau, Thomson[7]) als grau.

Diese Widersprüche veranlafsten vor einigen Jahren Vanino und Treubert, die verschiedenen Vorschriften zur Herstellung des Wismutoxyduls und die Angaben über sein Verhalten und seine Eigenschaften einer eingehenden Prüfung zu unterziehen[8]). Die Untersuchung zeigte, dafs ein Wismutoxydul überhaupt nicht existiert, bzw. dafs weder die Methode Thomsons noch die Methode Schneiders zu einem solchen führt. Erstere liefert, wie schon Heintz angedeutet hatte, Wismutoxyd, und bei der letzteren bleibt die reduzierende Wirkung der alkalischen Zinnchlorürlösung nicht beim Wismutoxydul stehen, sondern es entsteht metallisches Wismut; dieses bildet allerdings mit dem nicht reduzierten Wismutoxyd ein Gemenge, das in der prozentischen Zusammensetzung dem Wismutoxydul entspricht, da es auch auf ein Atom Wismut ein Atom Sauerstoff enthält. Die Reaktion verläuft, mit anderen Worten, nicht nach der Schneider'schen Gleichung $Bi_2O_3 + SnO = 2BiO + SnO_2$, sondern nach der Formel $Bi_2O_3 + 3SnO = 2Bi + 3SnO_2$.

In einer Erwiderung[9]) hierauf suchte Schneider ohne erneute Prüfung seine frühere Formulierung zu verteidigen. Da jedoch Vanino

1) Schiff, Ann. d. Chemie 119 (4), 331.
2) S. Tanatar, Zeitschr. f. anorg. Chemie 27, 437.
3) Joworowski, Pharm. Zeitschr. f. Rufsland 1896, Nr. 22.
4) Dammer, Handbuch d. Chemie II, 1.
5) Berzelius, Lehrbuch d. Chemie 1826.
6) v. Bonsdorff, Lehrb. d. Chemie v. Berzelius Nr. 2, 5. Aufl.
7) Heintz, Proceedings of the Glasgow philos. society 1841.
8) Vanino u. Treubert, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 31, 1113 u. 2267.
9) Schneider, Journ. f. prakt. Chemie [2] 58 (1898) S. 562 ff.

und Treubert[1]) nach nochmaliger eingehender Prüfung an ihrer Ansicht festhielten, veröffentlichte Schneider[2]) eine neue Vorschrift zur Darstellung von Wismutoxydul. Sie lautet: „Man gieſst die Auflösung von 3 Teilen Wismutoxyd in der eben nötigen Menge reiner Salpetersäure langsam und unter stetem Umrühren in verdünnte Kalilösung, welch letztere auch nach beendigter Fällung im Überschuſs bleiben muſs, und wäscht den Niederschlag von $Bi(OH)_3$ durch Dekantieren möglichst vollständig aus. Darauf überträgt man denselben mit luftfreiem Wasser, worin 2 % Ätzkali gelöst sind, in eine hinreichend geräumige, dicht verschlieſsbare Flasche, so daſs diese etwa zur Hälfte angefüllt ist. Während man nun durch starkes, kreisförmiges Bewegen der Flasche (am besten auf einer unter 10° geneigten Platte) das Wismuthydroxyd in der Flüssigkeit dauernd gleichmäſsig suspendiert erhält, läſst man die klare, alkalische Lösung von 1,45 Teilen frisch bereitetem $SnCl_2$ langsam in ganz dünnem Strahl, am besten mit einer Glashahnbürette vermittels eines Trichters mit weiter Öffnung, dem Flascheninhalt zufliefsen. Die Flasche ist darauf schnell mit luftfreiem Wasser ganz einzufüllen, dicht zu verschliefsen und der Inhalt zur Beschleunigung der Reaktion häufig stark umzuschütteln. Der Niederschlag wird mit luftfreiem Wasser (bis zum Verschwinden der alkalischen und der Zinnreaktion) ausgewaschen.“ Diese Methode wurde nun in der vorliegenden Arbeit einer erneuten, eingehenden Untersuchung unterworfen. Vorweg sei bemerkt, daſs auch auf diesem Wege kein Wismutoxydul entsteht, sondern wiederum ein Gemenge von Wismut und Wismutoxyd von der Zusammensetzung $Bi + Bi_2O_3$.

Die neue Methode unterscheidet sich von den früheren der Hauptsache nach nur dadurch, daſs hier das Wismuthydroxyd zuerst abgeschieden und dann erst der Einwirkung von Zinnchlorür ausgesetzt wird, während früher das Zinnchlorür auf eine Wismutsalzlösung, also auf Wismut in feinster Verteilung einwirkte. Die klare Folge hievon ist, daſs nach der zweiten Methode das Wismut viel weniger leicht reduziert werden kann, da die aufsen liegenden Teile des Wismuthydroxyds die innen liegenden vor der reduzierenden Wirkung des Zinnchlorürs schützen. Ganz entsprechend ergab sich dann auch bei der praktischen Prüfung der Methode, daſs sie, in gröſserem Maſsstab ausgeführt, einen Niederschlag liefert, in dem man schon mit freiem Auge zwei verschiedene Körper unterscheiden kann: einen weifsen,

1) Vanino u. Treubert, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 32 [1899], S. 1072.
2) Schneider, Journ. f. prakt. Chemie [2] 60, 524.

das Wismutmetahydrat, und einen schwarzen, das metallische Wismut; auch unter kräftigstem und andauerndstem Schütteln blieb die Verschiedenheit bestehen. Beim Auswaschen auf der Nutsche sonderten sich die beiden Substanzen noch mehr von einander ab. Die Resultate der Analysen sind weiter unten zusammengestellt.

Wurde aber die Reduktion mit kleineren Quantitäten ausgeführt, so fiel ein grauschwarzes Pulver aus, das einen durchaus einheitlichen Eindruck machte und ziemlich genau der theoretischen Zusammensetzung entsprach: $Bi_2O_3 + Bi$. Die quantitative Bestimmung bzw. Trennung wurde in allen Fällen ausgeführt durch ein Gemisch gleicher Teile Glyzerin und konzentrierter Natronlauge. Das abgewogene Gemenge wurde zuerst mit dem Gemisch überschichtet und in der Kälte längere Zeit digeriert. Dann wurde mit etwa der dreifachen Menge Wasser verdünnt und eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Absitzen wurde auf Goochtiegel filtriert und mit Wasser bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion ausgewaschen. Der Niederschlag wurde dann im Luftbad bei 60° getrocknet und gewogen. Digeriert man zu kurze Zeit, so kommt beim Filtrieren unter dem schwarzen Pulver, dem metallischen Wismut, ein gelbes Pulver, das noch ungelöste Bi_2O_3, zum Vorschein, das natürlich das Analysenresultat erhöht; durch wiederholtes Auswaschen mit Glyzerin und Natronlauge ist es aber leicht völlig in Lösung zu bringen.

Wäre der durch Zinnchlorür entstandene Niederschlag Wismutoxydul oder überhaupt ein einheitlicher Körper gewesen, so mufste er entweder ganz in Lösung gehen oder ganz ungelöst bleiben. Es ging aber jedesmal nur ein Teil der angewandten Substanz in Lösung und ein anderer Teil, der sich als metallisches Wismut erwies, blieb zurück. Und zwar war die Menge dieses zurückbleibenden Wismuts bei dem in gröfseren Mengen dargestelten Niederschlag viel geringer, als nach der Zusammensetzung $Bi_2O_3 + Bi$ zu erwarten war; es war also, wie vorausgesehen, das fertig gebildete Wismutmetahydrat nur mehr sehr unvollkommen reduziert worden. In der nachfolgenden Tabelle bedeuten nun die unter „Berechnetes Wismut“ aufgeführten Zahlen die Mengen metallischen Wismuts, die in der jeweils angewandten Substanzmenge hätten gefunden werden müssen, wenn der Niederschlag der Zusammensetzung $Bi_2O_3 + Bi$ entspricht. Nur bei dem in kleinen Quantitäten dargestellten Körper stimmen die wirklich gefundenen Werte mit diesen berechneten nahe überein.

I. Analysen des in gröfseren Quantitäten dargestellten Körpers.

Angewandte Subst.	Berechn. Bi	Gefund. Bi	Differenz
1. 0,5613 g	0,1737 g	0,0366 g	— 0,1371 g
	= 30,95 %	= 6,52 %	— 24,43 %
2. 0,4997 g	0,1546 g	0,0326 g	— 0,1220 g
		= 6,54 %	— 24,41 %
3. 1,1533 g	0,3569 g	0,0764 g	— 0,2805 g
		= 6,63 %	— 24,32 %

II. Analysen des in kleineren Quantitäten dargestellten Körpers.

Angewandte Subst.	Berechn. Bi	Gefund. Bi	Differenz
1. 0,7454 g	0,2307 g	0,2284 g	— 0,0023 g
	= 30,95 %	= 30,64 %	— 0,31 %
2. 0,7919 g	0,2451 g	0,2438 g	— 0,0013 g
		= 30,78 %	— 0,17 %
3. 0,5325 g	0,1648 g	0,1632 g	— 0,0016 g
		= 30,64 %	— 0,31 %
4. 0,5463 g	0,1690 g	0,1700 g	+ 0,0010 g
		= 31,11 %	+ 0,16 %
5. 0,5227 g	0,1617 g	0,1620 g	+ 0,0003 g
		= 30,99 %	+ 0,04 %
6. 0,5928 g	0,1834 g	0,1838 g	+ 0,0004 g
		= 31,00 %	+ 0,05 %
7. 0,5988 g	0,1853 g	0,1855 g	+ 0,0002 g
		= 30,97 %	+ 0,02 %
8. 0,8184 g	0,2533 g	0,2536 g	+ 0,0003 g
		= 30,98 %	+ 0,03 %
9. 0,8545 g	0,2644 g	0,2647 g	+ 0,0003 g
		= 30,97 %	+ 0,02 %
10. 0,1670 g	0,0516 g	0,0518 g	+ 0,0002 g
		= 31,01 %	+ 0,06 %

Dieses Zahlenmaterial beweist zur Genüge, dafs auch die neue Schneider'sche Methode zu keinem anderen Resultat führt als die von ihm früher angegebenen. Für die Nichtexistenz eines BiO spricht ferner unzweifelhaft das Verhalten gegen Säuren; denn würde ein BiO existieren, so müfste es wohl auch stärker basisch sein als das Wismutoxyd, da bei fast allen übrigen Elementen, die in zwei Wertigkeiten auftreten können, die niedrigere Oxydationsstufe einen stärker basischen

Charakter zeigt als die höhere. So ist z. B. das Eisenoxydul eine ziemlich starke Basis, die sogar ein beständiges Karbonat und Cyanid bilden kann, während die Salze des dreiwertigen Eisens in wäfsriger Lösung leicht hydrolytisch gespalten werden; dies zeigt sich beim Mangan, dessen zweiwertige Form eine starke Base ist, die aus Ammonsalzen Ammoniak austreiben kann, während von der dreiwertigen Form nur ein beständiges Salz, das Phosphat bekannt ist; Beispiele hiefür sind auch das Nickel und das Kobalt. Eine gewisse Analogie hiezu speziell in der fünften Gruppe bildet auch das Arsen und das Antimon, deren dreiwertige Oxyde noch als basischer Bestandteil mit Säuren Salze zu bilden vermögen, während die fünfwertigen Oxyde fast nur mehr sauren Charakter besitzen.

Vom Wismutoxydul ist aber noch kein einziges Salz mit Sicherheit dargestellt worden; nur Schneider beschreibt ein Bismutosulfostannat, das sich jedoch nach den eingehenden Versuchen von Vanino und Treubert[1]) als ein Gemenge von Wismut, Wismutsulfid und Zinnsulfid erwies, und ein Wismutostannat, das ebenfalls nur aus Wismut, Wismutoxyd und Zinndioxyd bestand. Beide Forscher haben für ihre Behauptung so viele zahlenmäfsige Belege beigebracht, dafs an der Nichtexistenz eines Wismutoxyduls nicht mehr zu zweifeln ist.

Im Verlaufe der vorliegenden Arbeit wurden folgende Verbindungen neu dargestellt:

$C_6H_{14}O_6 . 2Bi(NO_3)_3$.
$C_6H_{14}O_6 . Bi(NO_3)_3$.
$(C_6H_4OH . COO)_3Bi . 2H_2O$.
$(C_8H_{14} . (CO_2)_2)_3Bi_2 . C_8H_{14} . (CO_2H)_2$.
$NO_2 . BiO . {}^1/_2H_2O$.
$(PO_2H_2)_3Bi$.
$BO_3Bi . 2H_2O$.
$[Fe(CN)_6]_3Bi_4 . 2Fe(CN)_6K_4$.
$(C_6H_5)_2NH . BiCl_3$.
$(C_6H_5)_2N . NO . BiCl_3$.
$2-C_6H_4NO . N(CH_3)_2 . 3BiCl_3$.
$3-CH_3 . NH_2 . ClH . 2BiCl_3$.
$2NH<\begin{matrix}CH_2-CH_2\\CH_2-CH_2\end{matrix}>NH . 3BiCl_3$.
$(CH_2)_6N_4 . BiCl_3 . 2ClH$.

1) Vanino u. Treubert, Berichte d. deutsch. chem. Ges. 32, 1078.

Lebenslauf.

Ich, Ferdinand Hartl, wurde geboren am 1. August 1880 zu München als Sohn der Vergoldersehelente Karl und Anna Hartl; ich gehöre der katholischen Konfession an. Ich besuchte das Kgl. Luitpolds- und das Theresiengymnasium zu München, an welch letzterem ich im Juli 1900 absolvierte. Im gleichen Jahre leistete ich noch meiner Militärdienstpflicht Genüge als Einjährig-Freiwilliger im Kgl. bayer. 1. Inf.-Rgt. König. Ab Wintersemester 1901 besuchte ich dann die Kgl. Ludwigs-Maximilians-Universität zu München, wo ich mich dem Studium der Chemie widmete. Im Verlauf meiner Studien besuchte ich die Übungen und Vorlesungen folgender Herren: Geheimrat v. Baeyer, Geheimrat Röntgen, Prof. v. Groth, K. A. Hofmann, Piloty, Hertwig, Goebel, Willstätter, Dimroth, Dieckmann, Dr. Brunn, Dr. Sand, Dr. Vanino. Im Mai 1904 legte ich das Verbandsexamen ab und im Anschlufs hieran die Ergänzungsprüfungen aus Mineralogie und Kristallographie sowie aus physikalischer Chemie, im Oktober 1905 und 1906 die Lehramtsexamina für Chemie und beschreibende Naturwissenschaften. Meine Studien habe ich durch die Promotion beendigt.